Journal für praktische Chemie

N. F. Band 155, Heft 1—5 **20. Februar 1940**

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über makromolekulare Verbindungen

238. Mitteilung[1])

Über niedermolekulare und makromolekulare Chemie

Von **H. Staudinger**

Im Jahre 1828 wurde von L. O. Erdmann in dem Verlag Johann Ambrosius Barth, Leipzig, ein „Journal für technische und ökonomische Chemie“ gegründet, von dem 18 Bände erschienen sind. Im Jahre 1834 erhielt diese Zeitschrift den heutigen Titel „Journal für praktische Chemie“. Der erste Band der neuen Serie war „dem um die Chemie und Pharmacie hochverdienten Naturforscher Dr. Joh. Barthol. Trommsdorff zur Feier seines Jubelfestes geweihet.“ L. O. Erdmann beteiligte sich an der Redaktion dieser Zeitschrift, und zwar an den ersten 108 Bänden, bis zu seinem Tode 1869; von da ab bis 1886 wurde das Journal von seinem Schüler H. Kolbe herausgegeben, der eine neue Folge eröffnete, die heute 154 Bände umfaßt.

Während der ganzen Zeit des Bestehens hat das „Journal für praktische Chemie“ in der gleichen Weise wie die 1832 begründeten „Annalen der Pharmacie“, die vom Jahre 1840 ab als „Annalen der Chemie und Pharmacie“ von Liebig und Wöhler herausgegeben wurden, wissenschaftliche Arbeiten aus dem Gesamtgebiet der Chemie veröffentlicht. In einem Nachruf auf E. v. Meyer, der als Schüler von Kolbe nach

[1]) 237. Mitteilung: H. Staudinger, M. Staudinger u. H. Schmidt, Kunstseide und Zellwolle **45**, 2 (1940).

dessen Tod während 31 Jahren das Journal herausgab, wird die Aufgabe des Journals von E. Mohr folgendermaßen charakterisiert[1]):

„Abgesehen davon, daß mit Kolbes Tode die scharfe Kritik selbstverständlich aus dem Journal verschwand, erhielt sich der Charakter des Journals unter E. v. Meyers Schriftleitung fast unverändert. Neben umfangreichen Arbeiten schweren Kalibers erschienen kürzere, mitunter auch vorläufige Mitteilungen, neben rein experimentellen Arbeiten auch solche von mehr theoretisierender Richtung. Organisch-chemische Arbeiten wechselten in bunter Reihenfolge ab mit anorganischen und analytischen. Nur die physikalisch-chemischen Mitteilungen wurden nach der Gründung der physikalisch-chemischen Zeitschriften im Journal für praktische Chemie seltener."

Wenn nun jetzt vom 155. Band ab das Journal mit dem Untertitel „unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie" erscheint, so bedeutet das keine Änderung dieses seit über 100 Jahren bewährten Programms, sondern das Journal will damit die weitere Aufgabe übernehmen, auch ein neues Gebiet der organischen Chemie, das der makromolekularen Chemie, dem wissenschaftlich und technisch gleich hohe Bedeutung zukommt, zu pflegen.

Die klassische organische Chemie hat sich bisher im wesentlichen mit der Konstitutionsaufklärung niedermolekularer einheitlicher Stoffe beschäftigt, mit organischen Verbindungen, deren Moleküle aus wenigen bis höchstens einigen 100 Atomen aufgebaut sind. Trotzdem heute etwa $^1/_2$ Million solcher Verbindungen bekannt ist, umfaßt dieses Gebiet nur einen geringen Teil der organischen Chemie, wenn man damit das Gebiet der makromolekularen Chemie vergleicht, zu welchem die wichtigsten Naturstoffe gehören, wie die Proteine, die Polysaccharide, der Kautschuk und die ganze Fülle der synthetischen makromolekularen Kunststoffe. Dieses Gebiet ist für Wirtschaft und Wissenschaft gleich wichtig. Fast alle organischen Gebrauchs-

[1]) Vgl. J. prakt. Chem. [2] **95**, 36 (1916).

gegenstände, wie Kleidung, Lederwaren, Papier und Holz, sind aus makromolekularen Stoffen aufgebaut, und eine technische Verbesserung dieser Materialien wird auf Grund einer genauen Kenntnis der Konstitution ihrer Bausteine ermöglicht. So lassen sich z. B. Kunstfasern erst auf wissenschaftlicher Grundlage herstellen, wenn wir den Aufbau der Makromoleküle, aus denen sie bestehen, beherrschen. Auch die gesamten Lebensprozesse werden durch die ungeheure Mannigfaltigkeit von verschiedenartig gebauten makromolekularen Proteinen bedingt.

Die Makromoleküle sind aus mindestens 10^3 Atomen aufgebaut. Die Existenz von Makromolekülen vom Molekulargewicht 1,5 Mill., die 200000 Atome durch Hauptvalenzen zu einem Molekül gebunden enthalten, ist am Beispiel eines Glykogenacetates[1]) durch polymeranaloge Umsetzungen nach den Methoden der organischen Chemie erwiesen. Eine obere Grenze für die Größe der Makromoleküle ist heute nicht bekannt. Infolge dieser Größe der Makromoleküle ist die Zahl der Struktur- und Stereo-Isomeren bei diesen Stoffen weit größer als bei niedermolekularen Stoffen, so daß die Zahl der makromolekularen Stoffe praktisch unbegrenzt ist. Die makromolekularen Verbindungen besitzen dabei dasselbe Aufbauprinzip wie die niedermolekularen, und die makromolekulare Chemie ist somit eine konsequente Fortsetzung der niedermolekularen Chemie. Trotz des gleichen Aufbauprinzips der Stoffe ist die makromolekulare Chemie von der niedermolekularen abzutrennen; denn organische Stoffe mit Molekülen dieser Größe zeigen ein eigentümliches Verhalten, und deshalb sind besondere Methoden zu ihrer Gewinnung, Verarbeitung und Konstitutionsaufklärung anzuwenden.

Bei makromolekularen Stoffen kann man 2 Gruppen unterscheiden. Die eine ist aus Makromolekülen begrenzter und bestimmbarer Größe aufgebaut, und ähnlich wie bei niedermolekularen Stoffen lassen sich vielfach solche Produkte wie die Polysaccharide

[1]) Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

und Kunststoffe trotz ihres hohen Molekulargewichts durch geeignete Lösungsmittel in Lösung bringen. Eine zweite Gruppe von makromolekularen Stoffen ist dagegen vollkommen unlöslich. Hierher gehört eine Reihe von Naturprodukten, wie z.B. Keratin und Kollagen, aber auch technisch wichtige Kunststoffe, wie die Phenoplaste und Aminoplaste. Bei diesen Stoffen ist anzunehmen, daß ähnlich wie beim Diamant sämtliche Atome, die die makromolekularen Stoffe aufbauen, untereinander durch Hauptvalenzen verknüpft sind. Solche makromolekularen Verbindungen können nicht in Lösung gehen, ohne daß Hauptvalenzen gesprengt werden. Sie kommen nur in festem Zustand vor, nicht aber in flüssigem oder in Lösung und stellen somit einaggregatige Stoffe dar[1]). Die Methoden zur Konstitutionsaufklärung dieser letzten Gruppe von makromolekularen Stoffen sind noch wenig ausgebildet[2]), so daß sich die makromolekulare Chemie bisher im wesentlichen auf die Erforschung der ersten Gruppe, der löslichen Stoffe, beschränken mußte.

Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen stieß zunächst auf die Schwierigkeit, daß dieselben keine normalen, sondern kolloide Lösungen bilden und somit ein Verhalten zeigen, das sich bei niedermolekularen Stoffen nur in Ausnahmefällen, z. B. bei den Seifen, vorfindet. Diese kolloiden Lösungen der makromolekularen Stoffe sind vielfach sehr hoch viscos und zeigen anormale Strömungsverhältnisse. Diese Erscheinungen wie auch die Unbeständigkeit der Lösungen schienen anfangs durch die Annahme eines micellaren Baues der Kolloidteilchen, etwa dem der Seifen entsprechend, eine befriedigende Deutung zu finden. Die Konstitutionsaufklärung der Kolloidteilchen nach den Methoden der klassischen organischen Chemie führte aber zu dem Ergebnis, daß bei hochmolekularen Stoffen jedes Kolloidteilchen ein einzelnes Makromolekül ist. Diese

[1]) H. Staudinger, Liebigs Ann. Chem. **474**, 168 (1929); Röhrs, Staudinger u. Vieweg, „Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe", Verlag Lehmann 1939, S. 11.

[2]) Über die Untersuchung von Oberflächen durch Elektronenbeugung vgl. P. A. Thiessen, Z. angew. Chem. **51**, 318 (1938).

Gruppe von Kolloiden sind die Molekülkolloide, die sich im Aufbau ihrer Kolloidteilchen grundlegend von den Micellkolloiden, den Seifen[1]), unterscheiden.

Für das gesamte physikalische und chemische Verhalten von makromolekularen Stoffen sind die Größe und vor allem die Gestalt ihrer Moleküle von viel größerem Einfluß als bei niedermolekularen. Dies führte zu einer Einteilung der makromolekularen Stoffe in linearmakromolekulare[2]) und sphäromakromolekulare. Da die Untersuchung dieser Gruppe von Kolloiden nach den Methoden der organischen Chemie vor sich geht, so wird sie zu einem Teilgebiet derselben. Es sind also Größe, Bau und Gestalt der Makromoleküle zu bestimmen; dann lassen sich wie bei niedermolekularen Stoffen Zusammenhänge zwischen diesen Faktoren und den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Produkte finden. Es ist ein auffallendes Ergebnis in der Entwicklung der Kolloidwissenschaft, daß, nachdem diese Stoffe, vor allem der Leim (Kollos) und seine Lösungen, zur Abtrennung dieses Gebietes von der niedermolekularen Chemie und zur Benennung „Kolloide" geführt haben, heute eine Rückgliederung derselben in die organische Chemie erfolgt. Die Kolloidchemie entwickelt sich dagegen immer mehr zu einer allgemeinen Dispersoidlehre und beschäftigt sich weiter auch mit der Untersuchung micellar gebauter kolloider Lösungen aus niedermolekularen Stoffen.

Was die Konstitutionsaufklärung der makromolekularen Verbindungen betrifft, so hat diese heute andere Ziele und schlägt dazu andere Wege ein wie bei niedermolekularen, einheitlichen Stoffen. Die Konstitutionsaufklärung der letzteren Produkte ist für den Chemiker erst dann erledigt, wenn er die Größe des Moleküls kennt und die Bindungsart jedes einzelnen Atomes in demselben angeben kann. Dieses Ziel kann durch schrittweisen Aufbau eines höhermolekularen Stoffes aus kleineren

[1]) Vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2893 (1929).

[2]) Vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935); ferner „Organische Kolloidchemie", in der Sammlung „Wissenschaft", Verlag Vieweg, Braunschweig 1940.

Bausteinen bekannter Konstitution oder durch schrittweisen Abbau in solche kleineren Moleküle erreicht werden. Emil Fischer wollte bei seinen Arbeiten über die Eiweißstoffe genau denselben Weg einschlagen, um deren Konstitution zu ermitteln. Dies geht aus folgenden Ausführungen hervor[1]):

„Wenn es heute durch einen glücklichen Zufall mit Hilfe einer brutalen Reaktion, z. B. durch Zusammenschmelzen der Aminosäuren in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels, gelingen sollte, ein echtes Protein darzustellen, und wenn es weiter möglich wäre, was noch unwahrscheinlicher ist, das künstliche Produkt mit einem natürlichen Körper zu identifizieren, so würde damit für die Chemie der Eiweißstoffe wenig und für die Biologie so gut wie gar nichts erreicht sein. Eine derartige Synthese möchte ich einem Reisenden vergleichen, der im Schnellzug ein Land durcheilt und hinterher kaum etwas darüber berichten kann. Ganz anders gestaltet sich die Lage, wenn die Synthese gezwungen ist, schrittweise vorzugehen und das Molekül Stufe für Stufe aufzubauen, wie es oben für die Polypeptide gezeigt wurde. Dann gleicht sie dem Fußgänger, der Schritt für Schritt mit gespannter Aufmerksamkeit sich den Weg sucht, der viele Wege erproben muß, bis er den rechten gefunden hat."

Diese Methode hätte Aussicht auf Erfolg gehabt, wenn entsprechend manchen damaligen Anschauungen die hochmolekularen Stoffe ein Molekulargewicht von nicht mehr als einigen Tausend besitzen würden. Nachdem man heute weiß, daß die Polysaccharide und Proteine Molekulargewichte bis zu 10^6 und 10^7 besitzen, erscheint ein solches Verfahren zur Konstitutionsaufklärung heute nicht durchführbar; denn die Kombinationsmöglichkeiten sind bei der Synthese so großer Moleküle aus kleinen Bausteinen viel zu mannigfaltig, als daß man hoffen könnte, z. B. durch schrittweises Aneinanderreihen von tausenden von Glucosemolekülen auf einem Wege ein Cellulosemolekül, auf einem anderen ein Stärke- oder Glykogenmolekül aufbauen

[1]) E. Fischer, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 609 (1906).

zu können. Die Synthese dieser Stoffe aus Glucoseresten geht in der Natur in bisher unbekannter Weise vor sich. Im Laboratorium können wir dagegen nur durch Polymerisationsprozesse und Polykondensationsprozesse zu makromolekularen Stoffen kommen[1]).

Es ist bisher nur bei einer Gruppe von Stoffen gelungen, die Konstitution von Makromolekülen zu erforschen, in denen tausende von Atomen in bestimmter Weise aneinander gebunden sind. Es sind dies die hochpolymeren Verbindungen, deren Makromoleküle aus gleichen oder wenigen verschiedenen Grundmolekülen aufgebaut sind. Diese werden durch Hauptvalenzen zu Makromolekülen verschiedener Größe gebunden. Unsere heutige Kenntnis dieser Stoffe hat sich im wesentlichen durch die Untersuchung solcher polymerhomologen Reihen von hochpolymeren Stoffen herausgebildet[2]). Zur Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen muß außer der gegenseitigen Bindungsart der Grundmoleküle vor allem die Größe der Makromoleküle, also der Polymerisationsgrad, ermittelt werden. Die bei niedermolekularen Verbindungen üblichen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts, wie die kryoskopische und und die ebullioskopische, sind hier nicht brauchbar, sondern hier führt die osmotische oder ultrazentrifugale Methode zum Ziel. In bestimmten Fällen, und zwar bei linearmakromolekularen Stoffen, kann das Molekulargewicht auch durch Viscositätsmessungen ermittelt werden. Durch geeignete Kombination von osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen und Viscositätsmessungen, ferner durch Ermittlung der Strömungsdoppelbrechung[3]) lassen sich weiter Aussagen über die Gestalt der Makromoleküle in Lösung machen[4]); dadurch ergeben sich

[1]) Vgl. die Zusammenstellung von G. V. Schulz, Ergebn. exakt. Naturwiss. **17**, 367 (1938).

[2]) Vgl. H. Staudinger, Z. angew. Chem. **42**, 69 (1929); „Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Verlag Springer, Berlin 1932.

[3]) Vgl. R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A. **150**, 257 (1930); G. Boehm u. R. Signer, Helv. chim. Acta **14**, 1370 (1931).

[4]) Vgl. H. Staudinger, „Organische Kolloidchemie", Verlag Vieweg 1940.

wertvolle Einblicke in das physikalische Verhalten der Stoffe im festen Zustand und in ihren kolloiden Lösungen.

Bei den so erhaltenen Resultaten muß allerdings berücksichtigt werden, daß es sich immer um Durchschnittswerte handelt, da praktisch sämtliche hochpolymeren Stoffe Gemische von Polymerhomologen sind. Es ist allerdings sehr wahrscheinlich, daß die Natur Stoffe mit Makromolekülen einer einheitlichen Größe und ganz bestimmter Konstitution aufbaut, denn viele Proteine sind nach The Svedberg einheitlich[1]). Auch das native Xylan besteht zum Unterschied von den technischen Cellulosen aus Kettenmolekülen einheitlicher Länge[2]). Wenn aber beim Xylan ein Polymerisationsgrad von 150 gefunden wird, und es somit das Molekulargewicht von 19800 besitzt, so läßt sich auf Grund der jetzigen Messungen nicht entscheiden, ob der Polymerisationsgrad um einige Einheiten größer oder geringer ist. Denn Molekulargewichtsbestimmungen sind nicht mit einer solchen Genauigkeit auszuführen, daß man zwischen einem Molekulargewicht von 19800 (Polymerisationsgrad 150) und einem von 19932 (Polymerisationsgrad 151) unterscheiden kann. Auch bei niedermolekularen Verbindungen sind die physikalischen Methoden für eine genaue Bestimmung des Molekulargewichts nicht ausreichend. Bei diesen ist aber eine Ungenauigkeit belanglos, da die wirkliche Größe des Moleküls aus seinen chemischen Umsetzungen und endlich aus der schrittweisen Synthese des Stoffes hervorgeht; deshalb kann der Wert hier sehr genau angegeben werden, und die physikalischen Molekulargewichtsbestimmungen bilden nur eine Kontrolle, ob der Stoff wirklich die angenommene Zusammensetzung besitzt.

Wegen der Größe des Makromoleküls ist aber auch bei den einfach gebauten hochpolymeren Körpern die Konstitutionsaufklärung bis in alle Einzelheiten bisher in keinem Falle durchgeführt. So sind z. B. sowohl beim Kautschuk wie bei der Cellulose die Endgruppen der Fadenmoleküle noch

---

[1]) Vgl. The Svedberg, Kolloid-Z. 67, 13 (1934); 85, 119 (1938).

[2]) Vgl. nachstehende Arbeit von E. Husemann.

unbekannt; es ist weiter fraglich, ob z. B. das Cellulosemolekül den einfachen Bau besitzt, den man nach den Haworthschen Arbeiten annimmt. Bei den technischen Cellulosen sind in die Kette andere Gruppen mehr oder weniger zahlreich eingesprengt, die das chemische Verhalten, z. B. die Beständigkeit der Moleküle, erheblich beeinflussen[1]). Mit der Aufstellung der bekannten Formel und mit der Bestimmung ihres Polymerisationsgrades ist die Chemie der Cellulose nicht etwa zu einem Abschluß gekommen, sondern sie steht noch vor großen Aufgaben, deren Lösung für die Technik und auch für die Biologie von Bedeutung ist. Vor allem wird man bei den Proteinen in gleicher Weise wie bei jedem niedermolekularen Stoff, z. B. einem Vitamin, die Konstitution bis in alle Einzelheiten aufklären müssen, um ein Verständnis für ihr biologisches Verhalten zu gewinnen. Hier werden enzymatische Methoden zu weiteren Fortschritten führen[2]).

Beim Arbeiten mit makromolekularen Stoffen stößt man weiter auf die Eigentümlichkeit, daß es praktisch unmöglich ist, einen makromolekularen Stoff mit einem anderen zu identifizieren.

In der niedermolekularen Chemie existiert nur eine begrenzte Anzahl von Stoffen, die sich in ihren Eigenschaften charakteristisch voneinander unterscheiden; denn die Kombinationsmöglichkeiten von wenigen Atomen zu kleineren Molekülen sind nur beschränkt. Um einen niedermolekularen organischen Stoff zu identifizieren, ist es deshalb lediglich notwendig, einige wenige Eigenschaften desselben festzustellen, z. B. den Schmelzpunkt einer organischen Verbindung verbunden mit Mischprobe. Dieses Vorgehen des Analytikers charakterisiert Wilhelm Ostwald in seinen „Wissenschaftlichen Grundlagen der Analytischen Chemie“ folgendermaßen[3]):

---

[1]) Vgl. H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1709 (1939).

[2]) E. Waldschmidt-Leitz u. Mitarb., Z. physiol. Chem. **197**, 219 (1931); **236**, 181 (1935).

[3]) W. Ostwald, „Wissenschaftliche Grundlagen der Analytischen Chemie“, Verlag W. Engelmann, Leipzig 1897, S. 1.

„Zunächst ist die Anzahl der verschiedenartigen Eigenschaften, die einem gegebenen Stoffe zukommen, unbestimmbar groß; es ist daher von vornherein nicht möglich, von zwei Objekten festzustellen, daß sie wirklich in allen Eigenschaften übereinstimmen. Wir halten aber auch infolge einer unausgesprochenen Induktion von sehr großer Allgemeinheit einen derartigen Nachweis für überflüssig, denn wir wissen: stimmen zwei Stoffe in einigen Eigenschaften völlig überein, so tun sie dies in Bezug auf alle anderen Eigenschaften gleichfalls.

Dieser empirische Satz ist nichts als ein Ausdruck der entsprechenden Tatsache, daß die Anzahl der vorhandenen verschiedenen Stoffe eine begrenzte und endliche ist. Da die Verschiedenheit der Stoffe in nichts anderem besteht, als in der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften, so können offenbar die verschiedenen Eigenschaften und ihre Werte nicht unbeschränkt kombinierbar sein, da es eben sonst unendlich viele Stoffe geben müßte.

Durch diesen Satz besitzt nun die analytische Chemie eine sehr wertvolle Freiheit in der Wahl der Eigenschaften, deren sie sich zur Erkennung der Stoffe bedient; es ist zunächst fast jede für den Zweck prinzipiell gleich gut, und die Wahl braucht nur gemäß der Leichtigkeit und Sicherheit zu erfolgen mit welcher die fragliche Eigenschaft beobachtet und gemessen werden kann. In manchen Fällen genügt die Ermittlung einer einzigen Eigenschaft zur Erkennung des Stoffes; meist wird man jedoch mehrere derartige Bestimmungen verbinden, um die immerhin bei der beschränkten Genauigkeit der Methoden in der Bestimmung und Messung der Eigenschaften möglichen Verwechslungen nach Tunlichkeit auszuschließen. Die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers nimmt sehr schnell mit der Vermehrung der Anzahl unabhängiger Prüfungen ab.“

Dieses bei niedermolekularen Stoffen brauchbare methodische Vorgehen läßt sich auf makromolekulare Stoffe nicht anwenden; denn es gibt eine unbegrenzte Zahl derselben, und sie unterscheiden sich in ihren Eigenschaften z. T. sehr wenig voneinander; so sind z. B. zwei höhermolekulare benachbarte

Glieder in einer polymerhomologen Reihe einander außerordentlich ähnlich. Deshalb sind sie sehr schwer zu trennen. Weiter sind die technischen makromolekularen Stoffe alle polymolekular, also Gemische Polymerhomologer von stets wechselnder Zusammensetzung, die sich aber aus ihrem Entstehungsmechanismus gesetzmäßig erfassen läßt[1]). Wenn man bei einem solchen polymolekularen Stoff wenige physikalische Eigenschaften festgestellt hat, so ist dieser Stoff nicht etwa mit einem anderen, der die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzt, identisch; denn beide Stoffe können sich in anderen Eigenschaften sehr wesentlich unterscheiden. Wenn z. B. zwei Cellulosen in 1%-iger Lösung die gleiche Viscosität aufweisen, so sind sie nicht etwa identisch, sondern können infolge ihrer verschiedenartigen Zusammensetzung aus hoch- und niedermolekularen Anteilen Unterschiede in anderen Eigenschaften, z. B. ihrer Löslichkeit besitzen, die für ihre technische Verarbeitung von erheblicher Bedeutung sein können. Bei der großen Variationsmöglichkeit in der Zusammensetzung solcher Gemische ist es praktisch unmöglich, z. B. 2 Zellstoffe völlig gleicher Zusammensetzung mit völlig gleichen Eigenschaften zu erhalten, während die Cellobiose stets konstante Eigenschaften besitzt.

Diese Unterschiede zwischen makromolekularen und niedermolekularen Stoffen sind nicht prinzipieller, sondern gradueller Natur und lassen sich aus dem Verhalten von niedermolekularen Stoffen mehr oder weniger voraussehen. Entscheidend für eine Trennung der makromolekularen von der niedermolekularen Chemie ist die Tatsache, daß makromolekulare Stoffe Eigenschaften aufweisen, die man auf Grund der Kenntnis von niedermolekularen Stoffen nicht ableiten kann. Mit zunehmender Größe der Makromoleküle beeinflußt die Gestalt derselben ihr Verhalten immer stärker, und gibt zu völlig neuartigen Reaktionen Anlaß. Es sei hier daran erinnert, daß Emil Fischer durch das Beispiel von Schlüssel und Schloß die spezifiische Wirkung von Enzymen veranschaulichte. Vergleicht man die Mole-

[1]) Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936).

küle mit Bauwerken aus einzelnen Bausteinen, so kann aus der Kombinationsfähigkeit von wenigen Bausteinen noch nicht ersehen werden, welche Konstruktionsmöglichkeiten vorhanden sind, wenn 10000—100000 Bausteine zur Errichtung eines Bauwerkes zur Verfügung stehen. Analog werden auch Makromoleküle aus 10^3—10^6 Atomen neue, ganz unerwartete Eigenschaften besitzen. Erste Beobachtungen in dieser Richtung liegen schon vor. Zum Beispiel läßt sich der leichte Übergang eines unbegrenzt quellbaren Kolloids in ein begrenzt quellbares, der bei makromolekularen Stoffen durch minimale Mengen anderer Substanzen hervorgerufen werden kann, bei niedermolekularen Stoffen nicht beobachten. Diese auch für die Biologie wichtige Veränderung von makromolekularen Substanzen ist nur bei linearmakromolekularen Stoffen mit sehr langen Fadenmolekülen möglich. Deshalb kann man erwarten, daß auf die weitere Untersuchung der makromolekularen Stoffe zu Resultaten führt, welche in die uns jetzt unbegreiflichen Erscheinungen des Werdens, Wachsens und Vergehens in der organischen Natur Einblicke eröffnet.

So hat das „Journal für praktische Chemie", wenn es sich der Sammlung von neuen Beobachtungen auf diesem Gebiet widmen will, eine dankbare neue Aufgabe zu erfüllen. Es ist auf das wärmste zu begrüßen, daß der Verlag Johann Ambrosius Barth der alten deutschen Zeitschrift heute diese Aufgabe erteilt.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

Über die Konstitution von Holzpolyosen[1])

239. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen[2])

Von **E. Husemann**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Dezember 1939)

I. Allgemeiner Teil

1. Einleitung

Die verschiedenen Holzarten enthalten neben Cellulose und Lignin bis zu 30% andere Polysaccharide, die bei den chemischen Aufschlußverfahren zum großen Teil ungenutzt in die Ablaugen gehen. Da in Deutschland jährlich etwa 3 Millionen Tonnen Holz zu Zellstoff verarbeitet werden und die Holzbestände den steigenden Bedarf kaum mehr decken können, ist die Beantwortung der Frage, ob sich diese Polysaccharide ähnlich wie Cellulose zur Herstellung von Fasern und Filmen eignen, von großer wirtschaftlicher Bedeutung. So wurde z. B. von Runkel[3]) zur Vermeidung des großen Substanzverlustes vorgeschlagen, die Aufschlußverfahren so zu leiten, daß ein großer Teil dieser Polysaccharide im Zellstoff verbleibt und die Ausbeute wesentlich vergrößert.

Da man über die Verwendungsmöglichkeiten dieser Substanzen erst Klarheit gewinnen kann, wenn man ihren chemischen Aufbau und ihre Eigenschaften genau kennt, war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, aus verschiedenen Holzarten und

[1]) Habilitationsarbeit, eingereicht im Juni 1939 bei der mathem.-naturw. Fakultät der Universität Freiburg/Br. Eine vorläufige Mitt. erschien in Naturw. **27**, 595 (1939).

[2]) 238. Mitt. vorstehend.

[3]) R. Runkel, Holz als Roh- und Werkstoff **1**, 121 (1938).

Stroh, das ja auch in steigendem Maße zur Zellstoffgewinnung herangezogen wird, diese Polysaccharide in möglichst schonender Form zu isolieren und ihre Konstitution aufzuklären.

2. Einteilung der Holzpolyosen, Nomenklaturfragen

Ernst Schulze[1]), der sich als einer der ersten mit diesen Zellwandbestandteilen beschäftigte, prägte für sie die gemeinsame Bezeichnung Hemicellulosen, da er sie wegen der leichteren Löslichkeit und Hydrolysierbarkeit für unfertige Cellulosen hielt. Diese auch heute noch häufig angewandte Bezeichnung ist nicht glücklich gewählt, da sich durch spätere Untersuchungen[2]) herausstellte, daß diese Polysaccharide nicht Glucose als Baustein besitzen, sondern aus anderen Zuckern bestehen, so daß keine chemische Beziehung zwischen ihnen und der Cellulose besteht. Abgesehen davon führt der Name Hemicellulosen zu Verwechslungen mit den abgebauten β- und γ-Cellulosen[3]). Es erscheint daher zweckmäßiger, die Polysaccharide nach dem Vorschlag von Karrer[4]) nach den Zuckern einzuteilen, aus denen sie aufgebaut sind, wie in der Tab. 1 angegeben ist.

Tabelle 1

Einteilung der Polysaccharide nach Karrer

Gruppe	Monosaccharide	Polysaccharide
I. Pentosane.	d-Xylose l-Arabinose	Xylane Arabane
II. Hexosane.	d-Glucose	Glucane: Cellulose, Stärke, Glykogen, Lichenin
	d-Mannose	Mannane
	d-Galaktose	Galaktane
	d-Fruktose	Fruktane: Inulin, Irisin usw.
III. Pentosan-Hexosane	Pentosen u. Hexosen	z. B. Arabo-Galaktane Xylo-Glucane

[1]) E. Schulze, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2277 (1891).

[2]) Vgl. z. B. Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig 1935, S. 591; K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928, S. 26.

[3]) Die stark abgebauten β- und γ-Cellulosen besitzen Polymerisationsgrade unter 150 und sind ebenso wie die Hemicellulosen in Natronlauge löslich.

[4]) P. Karrer, Einführung in die Chemie der polymeren Kohlenhydrate, Leipzig 1925, S. 262.

Da es häufig erwünscht ist, die Polysaccharide des Holzes in ihrer Gesamtheit von der Cellulose zu unterscheiden, wurde von Staudinger[1]) die Bezeichnung Holzpolyosen eingeführt. Man versteht darunter definitionsgemäß sämtliche Polysaccharide verholzter Zellen mit Ausnahme der Cellulose.

Aus zahlreichen Untersuchungen[2]) hat sich ergeben, daß in Laubhölzern und Stroh fast ausschließlich Pentosane, insbesondere Xylane vorkommen, während in Nadelholzarten Mannane überwiegen. Ein gemischtes Polysaccharid, ein Arabo-Galaktan, ist im Holz bestimmter Lärchenarten (larix occidentalis) bis zu 18% vorhanden[3]) (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2
Holzanalysen[4])

Holzart	Cellulose in %	Holzpolyosen in %		Lignin in %
		Pentosane	Hexosane	
Fichtenholz[5]) . .	41,0	6,20	17,80	28,6
Kiefernholz . . .	41,93	8,70	12,78	29,5
Buchenholz . . .	45,41	17,79	4,36	22,7
Birkenholz . . .	41,85	23,20	4,61	28,3

Bei der Betrachtung der Holzanalysen fällt die Tatsache auf, daß in allen Holzarten die Gerüstsubstanz, die Cellulose, chemisch identisch ist, während die Holzpolyosen sich je nach dem Ausgangsmaterial aus verschiedenen Monosacchariden aufbauen; auch die Lignine[6]) der Nadel- und Laubhölzer zeigen erhebliche Unterschiede im Aufbau.

Um einen Überblick über das Gebiet der Holzpolyosen zu bekommen, wurden die Xylane aus Stroh und Buchenholz,

[1]) H. Staudinger u. F. Reinecke, Holz als Roh- und Werkstoff, 2, 321 (1939). K. Hess bezeichnet diese Substanzen als „begleitende Kohlenhydrate", Buch S. 36; A. G. Norman als „Polyuronide" wegen ihres Gehaltes an Carboxylgruppen. The Biochemistry of Cellulose usw. Oxford 1937 S. 36.

[2]) Vgl. S. 14 Anm. 2.

[3]) L. E. Wise u. F. C. Peterson, Ind. Engng. Chem. 22, 362 (1930); 25, 184 (1933).

[4]) Vgl. bei Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 245.

[5]) Nach Hägglund, Holzchemie, S. 251.

[6]) Nach Hägglund, Holzchemie, S. 140.

ein Mannan aus Fichtenholz und ein Arabo-Galaktan aus Lärchenholz zu den Untersuchungen herangezogen.

3. Bedeutung von Molekülgröße und Gestalt für die physikalischen Eigenschaften von Polysacchariden

Nach zahlreichen Untersuchungen von Staudinger und Mitarbeitern[1]) sind für die physikalischen Eigenschaften von makromolekularen Verbindungen, zu denen die Holzpolyosen gehören, zwei Größen von besonderer Bedeutung, nämlich die Gestalt und Größe der Moleküle.

Den Einfluß der Molekülgestalt, d. h. der Art, in der die einzelnen Grundmoleküle aneinandergereiht sind, erkennt man am deutlichsten aus einem Vergleich von Cellulose und Glykogen. Beide Polyaccharide bestehen ausschließlich aus Glucosegrundmolekülen und haben annähernd gleiche Polymerisationsgrade. Trotzdem bildet die Cellulose feste schwerlösliche Fasern, während das Glykogen ein leicht wasserlösliches Pulver darstellt. Dieses gänzlich verschiedene Verhalten beruht auf Unterschieden im Molekülbau. Es ließ sich nachweisen, daß in der Cellulose die Glucosereste linear aneinandergereiht sind[2]), während das Glykogen[3]) stark verzweigte, annähernd kugelförmige Makromoleküle besitzt. Das verschiedenartige Verhalten beider Stoffe läßt sich aus den Strukturunterschieden gut verstehen. Bei den langgestreckten Cellulosemolekülen können sich die Assoziationskräfte ungehindert auswirken und verursachen dadurch die Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationsfähigkeit. Im Glykogen ist dagegen eine Parallellagerung von Ketten nicht möglich, und in Übereinstimmung damit ist das Polysaccharid amorph und leicht löslich.

Diese Erkenntnisse haben dazu geführt, eine Einteilung der makromolekularen Substanzen[4]) in Linearkolloide, zu denen die Cellulose gehört, und Sphärokolloide, deren charakteristischer Vertreter das Glykogen ist, durchzuführen.

---

[1]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

[2]) O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Kolloid Symposium Monograph **4**, 174 (1926).

[3]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

[4]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

Ein grundlegender Unterschied besteht zwischen beiden Substanzklassen in der Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften vom Molekulargewicht. Sphärokolloide sind nahezu unabhängig von der Größe der Moleküle; so sind Glykogene vom Polymerisationsgrad 400—5000 pulvrige Substanzen, die sich äußerlich nicht voneinander unterscheiden. Bei der Cellulose ist dagegen eine deutliche Abhängigkeit vom Molekulargewicht zu erkennen, die sich einmal im Übergang von pulvriger Beschaffenheit zu Faserstruktur etwa bei einem Polymerisationsgrad von 200—300 äußert und besonders deutlich aus der Zunahme der Festigkeit mit steigendem Molekulargewicht zu erkennen ist (Abb. 1).

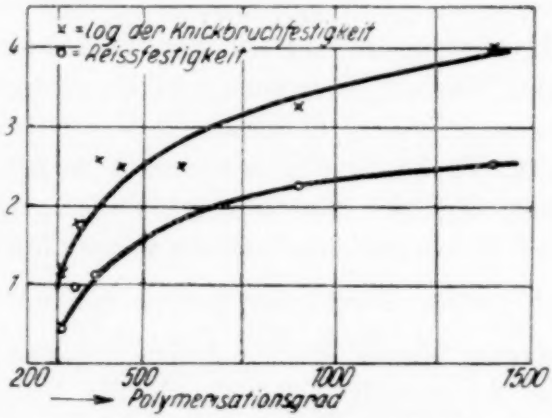


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Festigkeitseigenschaften vom Polymerisationsgrad [1])

Aus der Kurve, in der die Festigkeitswerte hydrolytisch abgebauter Baumwollcellulosen gegen die entsprechenden Polymerisationsgrade aufgetragen sind [1]), läßt sich ablesen, daß unterhalb eines Polymerisationsgrades von etwa 200 die Festigkeitseigenschaften verschwinden, so daß Substanzen dieser Kettenlänge keine faser- und filmbildenden Eigenschaften mehr besitzen.

4. Bestimmung des Molekulargewichtes von Polysacchariden: polymeranaloge Umsetzungen

Wenn man beabsichtigt, das Molekulargewicht von nativen Polysacchariden zu bestimmen, muß man sich Klarheit darüber

[1]) H. Staudinger u. F. Reinecke, Holz als Roh- und Werkstoff 2, 321 (1939).

verschaffen, ob bzw. in welchem Ausmaß Abbauvorgänge bei der Isolierung stattfinden. Man darf also erst dann vom Molekulargewicht der Buchencellulose oder des Stroh-Xylans sprechen, wenn nachgewiesen wurde, daß kein Abbau vor sich gegangen ist. Wie im folgenden gezeigt wird, gelang es, die Xylane aus Stroh und Buchenholz, sowie das Arabo-Galaktan aus Lärchenholz unabgebaut zu gewinnen, während die Cellulose und das Fichten-Mannan durch die Chlordioxydbehandlung möglicherweise in geringem Maße abgebaut werden[1]).

Wie oben ausgeführt, sind Molekülgröße und Gestalt von maßgeblichem Einfluß auf die Eigenschaften der Polysaccharide. Ihre Bestimmung gehört also zu den Hauptaufgaben der Konstitutionsermittlung. Wenn man das Molekulargewicht bestimmen will, so muß als erstes das Teilchengewicht in Lösung ermittelt werden. Dies wurde in dieser wie in früheren Arbeiten auf diesem Gebiet[2]) durch direkte osmotische Messungen in der von G. V. Schulz[3]) beschriebenen Apparatur vorgenommen. Da die hier untersuchten Substanzen verhältnismäßig niedere Teilchengewichte besitzen, waren die Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz nur gering und die lim $\frac{p}{c}$-Werte konnten eindeutig durch Extrapolation gewonnen werden[4]). Zweitens muß festgestellt werden, ob die Teilchen in den Lösungen Einzelmoleküle sind oder Assoziationsprodukte von kleinen Molekülen. Da die Partikel in den Lösungen von Polysacchariden die Größe von Kolloidteilchen besitzen, ist also zu prüfen ob Molekül- oder Mizell-Kolloide[5]) vorliegen.

Eine Entscheidung zwischen den genannten Möglichkeiten läßt sich auf Grund der verschiedenen Beständigkeiten von

---

[1]) Vgl. S. 43. Über die Einwirkung von Chlordioxyd auf Cellulose, vgl. H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2502 (1937).

[2]) Vgl. z. B. H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935); H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 115 (1937).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt A **176**, 317 (1936).

[4]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **23**, 68 (1918); **49**, 60 (1929).

[5]) Über die Einteilung der Kolloide, vgl. H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1682 (1935).

Molekülen und Mizellen treffen; in einem Molekül sind alle Atome durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft; aus diesem Grunde sind Moleküle stabile Gebilde, deren Größe auch bei chemischen Umsetzungen erhalten bleibt. Mizellen sind dagegen labile Assoziate, in denen die kleinen Einzelmoleküle nur durch schwache Nebenvalenzkräfte zusammengehalten werden.

Auf Grund von derartigen Überlegungen wurde von Staudinger und Mitarbeitern[1]) an synthetischen Hochpolymeren in den „polymeranalogen Umsetzungen" eine Methode ausgearbeitet[2]), die eine eindeutige Entscheidung gestattet. Man versteht unter einer polymeranalogen Umsetzung die Überführung eines makromolekularen Stoffes in ein Derivat unter Erhaltung des Polymerisationsgrades. Auf dem Gebiet der Polysaccharide wurde auf diesem Wege gezeigt, daß es gelingt, Cellulosen[3]), Stärken[4]) und Glykogene[5]) in Triacetate überzuführen und aus diesen die Polysaccharide zurückzuerhalten, ohne daß sich der Polymerisationsgrad bei diesen Umsetzungen ändert. Es ergibt sich aus diesem Befund, daß alle 3 Substanzen Molekülkolloide darstellen.

Bei Ausführung derartiger Umsetzungen muß selbstverständlich jeder Abbau sorgfältig vermieden werden; beispielsweise dürfen Mineralsäuren, die hydrolysierend wirken, nicht verwendet werden, und in Anwesenheit von Alkali muß Luftsauerstoff völlig ausgeschlossen werden[6]), da die Polysaccharide sonst oxydativ abgebaut werden. Außerdem weisen die Substanzen große Unterschiede in der Spaltbarkeit auf. So gelingt es z. B. unter bestimmten Bedingungen, Cellulose polymer-

[1]) Vgl. z. B. H. Staudinger u. V. Wiedersheim, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2406 (1929).

[2]) H. Staudinger u. H. Scholz, Ber. dtsch. chem. Ges. **67**, 84 (1934).

[3]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[4]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[5]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

[6]) H. Staudinger u. J. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 2283 (1938).

analog zu nitrieren[1]), während bei Stärken[2]) und Arabo-Galaktanen unter den gleichen Bedingungen ein erheblicher Abbau stattfindet.

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, lassen sich an den Holzpolyosen polymeranaloge Umsetzungen durchführen. Die Auswahl der Derivate ergab sich aus den Löslichkeitsverhältnissen. Die Acetate, die bei anderen Polysacchariden häufig zu den Untersuchungen herangezogen wurden, ebenso die Nitrate der Xylane sind in den bekannten Lösungsmitteln unlöslich. Aus diesem Grunde wurden die gut löslichen Äther und Ätheracetate zu den Messungen verwandt. Aus dem Fichten-Mannan ließ sich in besonders schonender Art ein gemischter Ester mit Benzoyl- und Acetylgruppen im Molekül herstellen. Die Bestimmung der Polymerisationsgrade erfolgte durch osmotische Messungen in der von G. V. Schulz[3]) beschriebenen Apparatur.

Tabelle 3

Polymeranaloge Umsetzungen an Polysacchariden

Polymerisationsgrade der		
Cellulosen[4])	Cellulosetriacetate	Cellulosen aus Triacetaten durch Verseifung erhalten
500	505	490
790	795	780
1000	970	955
1570	1670	1680
Xylan aus Stroh	Methyl-Xylan	Methyl-Acetyl-Xylan
119	113	123
Xylan aus Buche	Benzyl-Acetyl-Xylan	—
150	147	—
Mannan aus Fichte	Benzoyl-Acetyl-Mannan	—
160	147	—
Arabo-Galaktane aus Lärche	Arabo-Galaktan-Acetate	Arabo-Galaktane aus Acetaten durch Verseifung erhalten
220	210	197
267	287	—

[1]) H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A. **176**, 317 (1936).

[4]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

Aus den Messungen geht hervor, daß alle Holzpolyosen ebenso wie Cellulose, Stärke und Glykogen Molekülkolloide darstellen. Es war nun noch zu untersuchen, welche Polymerisationsgrade sie im unabgebauten Zustand besitzen. Bei der Cellulose ist es nicht möglich, den Wert anzugeben, da eine Isolierung unter Vermeidung jeglichen Abbaus bisher nicht möglich war. Die angegebene Zahl von 1500 ist also ein Mindestwert. Dagegen ließen sich bei der Gewinnung von Xylanen und Arabo-Galaktan Abbauvorgänge vermeiden, so daß die Polymerisationsgrade den nativen Produkten zukommen. Das Fichten-Mannan ist möglicherweise nativ etwas höhermolekular, da es sich erst nach Entfernung des Lignins mittels Chlordioxyd aus dem Holz extrahieren läßt. Die Übersicht über die erhaltenen Werte in Tab. 4 verdeutlicht die großen Unterschiede, die zwischen den Polymerisationsgraden von Cellulose und den Holzpolyosen bestehen.

Tabelle 4

Polymerisationsgrade von Polysacchariden

Substanz	Polymerisationsgrad	Bemerkungen
Cellulose aus Holz . . .	1500	Mindestwert
Arabo-Galaktan aus Lärchenholz	220	nativ
Xylane aus Stroh und Buchenholz	150	nativ
Mannan aus Fichtenholz .	160	evtl. etwas abgebaut

5. Bestimmung der Form der Makromoleküle

Außer der Molekülgröße ist, wie schon erwähnt, die Form der Moleküle von großem Einfluß auf das Verhalten der Polysaccharide im festen Zustand wie in Lösung. Anhaltspunkte darüber, ob die Moleküle langgestreckt oder kugelig sind, lassen sich durch Messung der Strömungsdoppelbrechung[1]) gewinnen. Außerdem unterscheiden sich langgestreckte und kugelförmige Moleküle durch ihr Verhalten in der Ultrazentrifuge[2]). Die größte Bedeutung zur Bestimmung der Gestalt

[1]) R. Signer, Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 257 (1930).
[2]) The Svedberg, Kolloid-Z. **51**, 10 (1930).

von Molekülen haben jedoch wegen ihrer einfachen Ausführung die Viscositätsmessungen gewonnen.

Nach ihrem viscosimetrischen Verhalten unterscheidet man 4 Gruppen von Substanzen:

1. Stoffe mit Kugelmolekülen. Sie gehorchen dem Einsteinschen Viscositätsgesetz[1]):

$$\eta_{sp} = \frac{Kc}{s}; \qquad (1)$$

darin bedeutet η_{sp} die Viscositätserhöhung $\eta_{rel} - 1$, c die Konzentration in g/Liter und s die Dichte der Substanz. Die Konstante K hat theoretisch den Wert von 0,0025, sie besitzt jedoch höhere Werte, wenn die Moleküle solvatisiert sind[2]).

Das Gesetz sagt aus, daß die spezifische Viscosität einer Lösung nur von dem Gesamtvolumen der gelösten Substanz abhängt, jedoch nicht davon, ob viele kleine oder wenige große Teilchen darin enthalten sind.

2. Stoffe mit unverzweigten Fadenmolekülen. Für Lösungen dieser Produkte gilt das Staudingersche Viscositätsgesetz[3]):

$$\eta_{sp} = K_m . P . c \qquad (2)$$

(P = Polymerisationsgrad, c = Konz. in g/Liter). K_m ist eine Konstante, die für Celluloseacetate in m-Kresol[4]) z. B. einen Wert von $6{,}3 . 10^{-4}$ besitzt und für Cellulosen in Schweizers Reagens $5 . 10^{-4}$ beträgt.

3. Stoffe mit verzweigten Fadenmolekülen. Auch diese Stoffe gehorchen bei gleichbleibender Verzweigung dem Viscositätsgesetz für Fadenmoleküle, wie an Polystyrolen[5]) und Stärken[6]) gezeigt wurde. Die K_m-Konstanten dieser Produkte sind jedoch kleiner als bei unverzweigten Fadenmolekülen. So ergaben sich bei Stärkeacetaten Werte von $1 . 10^{-4}$ [6]), die etwa 6-mal kleiner

---

[1]) A. Einstein, Ann. Physique **4**, 19, 289 (1906).

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1691 (1935).

[3]) H. Staudinger, Buch S. 56.

[4]) H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. **529**, 219 (1937).

[5]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2320 (1935).

[6]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937)

sind als die für Cellulose gefundenen Daten. Aus der Größe der K_m-Konstanten kann man Rückschlüsse auf den Grad der Verzweigung ziehen.

4. Stoffe mit Fadenmolekülen unbekannten Baues, z. B. Polyvinylchloride und Polyacrylsäureester, bei denen die K_m-Werte mit steigendem Polymerisationsgrad kleiner werden[1]).

Die Bestimmung der K_m-Konstanten, die zur Untersuchung der Molekülform notwendig ist, erfolgt so, daß man auf osmotischem Wege die Polymerisationsgrade bestimmt, die η_{sp}/c-Werte in verdünnter Lösung mißt und beide Daten in die Gleichung einsetzt.

In der folgenden Tab. 5 sind die auf diesem Wege ermittelten Konstanten für einige Polysaccharide zusammengestellt.

Tabelle 5

K_m-Konstanten einiger Polysaccharide

Substanz	$K_m \cdot 10^4$	Lösungsmittel
Cellulose	5,0	Schweizers Reagens
Salep-Mannan[2])	4,4	„ „
Fichten-Mannan	4,4	„ „
Xylane aus Stroh und Buche	5,0	„ „
Stärke	0,6	Formamid
Arabo-Galaktan aus Lärche .	0,25	Wasser

Ein Vergleich ergibt, daß eine Anzahl von Substanzen, nämlich Cellulose, die Xylane und Mannane übereinstimmende Werte aufweisen. Sie müssen also alle annähernd die gleiche langgestreckte Form besitzen. Ganz anders verhalten sich Stärke und Arabo-Galaktan; aus den 8- bzw. 20-mal kleineren Konstanten kann man schließen, daß ihre Moleküle bei gleichem Polymerisationsgrad sehr viel kürzer sein müssen.

Die Frage, wodurch diese Molekülverkürzung zustande kommt, läßt sich in manchen Fällen durch sog. Endgruppenbestimmungen entscheiden.

Derartige Methoden wurden von Staudinger und Mitarbeitern[3]) zuerst an Polyoxymethylenen und Polyäthylenoxyden

[1]) H. Staudinger u. J. Schneiders, Liebigs Ann. Chem. 541, 151 (1939).

[2]) Unveröffentlichte Messungen von Verf.

[3]) H. Staudinger, R. Signer, M. Lüthy u. H. Johner, Liebigs Ann. Chem. 474, 162 (1929).

ausgearbeitet. Bei Polysacchariden hat die Methode von Haworth und Machemer[1]) besondere Bedeutung gewonnen. Die Autoren führten abgebaute Cellulose in den Methyläther über, hydrolysierten diesen durch Behandlung mit Salzsäure und trennten die in geringer Menge im Gemisch vorhandene Tetramethylglucose durch fraktionierte Destillation ab. Von besonderem Interesse sind die an Stärken erhaltenen Resultate. Hier isolierten die Autoren unabhängig von der Viscosität der Ausgangsprodukte etwa 5% Tetramethylglucose, eine Menge, die einer Kettenlänge von 25—30 Glucosegliedern entspricht. Da durch polymeranaloge Umsetzungen nachgewiesen worden war, daß die Stärken sehr viel höhere Polymerisationsgrade besitzen, konnte die Annahme von Haworth[2]), daß die Kolloidteilchen in Stärkelösungen Assoziate aus kurzen Kettenmolekülen seien, nicht zutreffen[3]), sondern es konnte geschlossen werden, daß die Molekülverkürzung nicht durch Knäuelung, sondern durch starke Verzweigung der Ketten zustande kommt.

Durch Kombination von osmotischen Molekulargewichtsbestimmungen, viscosimetrischen Längenmessungen und Prüfung auf Verzweigung durch Endgruppenmethoden lassen sich also exakte Aussagen über den Bau von Polysaccharidmolekülen machen.

Von den Holzpolyosen wurde bisher nur das Xylan auf seinen Gehalt an „Endgruppen" untersucht[4]). Es ergab sich dabei, daß auf 18—20 Xylosen eine Endgruppe kommt. Haworth und Mitarbeiter schlossen daraufhin auf eine der Stärke entsprechende Struktur[5]). Nach viscosimetrischen Untersuchungen besitzt das Xylan jedoch langgestreckte Kettenmoleküle, da seine K_m-Konstante mit derjenigen der Cellulose

[1]) W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London), **1932**, 2270.

[2]) W. N. Haworth, J. chem. Soc. (London), **1932**, 2375; **1935**, 1201.

[3]) Über die Anwendbarkeit von Endgruppenmethoden zur Bestimmung der Kettenlänge vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1451 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant **36**, 559 (1938).

[4]) Bywater, Haworth, Hirst u. Peat, J. chem. Soc. (London), **1937**, 1983.

[5]) Über die Verzweigung des Stärkemoleküls vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

übereinstimmt. Beide Befunde lassen sich durch die Annahme vereinen, daß die Xylanmoleküle nur kurze Seitenketten besitzen, die die Länge der Ketten nicht wesentlich beeinflussen; diese sind möglicherweise für die im Vergleich zu Cellulosen gleichen Polymerisationsgrades erhöhte Löslichkeit der Xylane verantwortlich, da Seitenketten die Löslichkeit begünstigen[1]).

Die Verzweigung der Polysaccharide kann man sich so vorstellen, daß gleichlange unverzweigte Ketten untereinander ätherartig verknüpft sind. Ob die Moleküle eine nahezu gestreckte Form besitzen oder stark verkürzt sind, hängt vom Abstand der Verbindungsstellen ab. Bei den Xylanen müssen, wenn diese Vorstellung zutrifft, die Einzelketten nahe an den nichtreduzierenden Enden miteinander verknüpft sein, wie rein schematisch die Abb. 2, S. 26 zeigt. Bei der Stärke werden dagegen die Verknüpfungsstellen dicht beieinanderliegen, so daß eine Einzelkette die Länge des Gesamtmoleküls nur wenig vergrößert (vgl Abb. 3, S. 26).

6. Polymolekularität

Bei allen Betrachtungen ist bisher die für makromolekulare Verbindungen charakteristische Tatsache nicht berücksichtigt worden, daß diese Substanzen, wie von Staudinger[2]) nachgewiesen wurde, im allgemeinen nicht aus Molekülen gleicher Größe bestehen, sondern nur „polymereinheitlich“[3]) sind, d. h. Gemische von gleichgebauten aber verschieden großen Molekülen darstellen. Diese als Polymolekularität[4]) bezeichnete Erscheinung ist nun nicht eine im allgemeinen störende und die Meßgenauigkeit verschlechternde nebensächliche Eigenschaft, sondern sie ist in gesetzmäßiger Weise mit dem Bildungsvorgang der Stoffe verknüpft. So konnte G. V. Schulz[5]) z. B. die Anteile der einzelnen Polymerisationsgrade an der Gesamtsubstanz bei Polymerisaten rechnerisch erfassen. Bei Eiweißstoffen liegen die Verhältnisse anders. Svedberg[6]) zeigte durch Messungen mit

[1]) H. Staudinger u. E. O. Leupold, Helv. chim. Acta **15**, 221 (1932).
[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926).
[3]) H. Staudinger, Z. angew. Chem. **42**, 67 (1929).
[4]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 102 (1938).
[5]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936); **30**, 379 (1935).
[6]) The Svedberg, Kolloid-Z. **51**, 10 (1930).

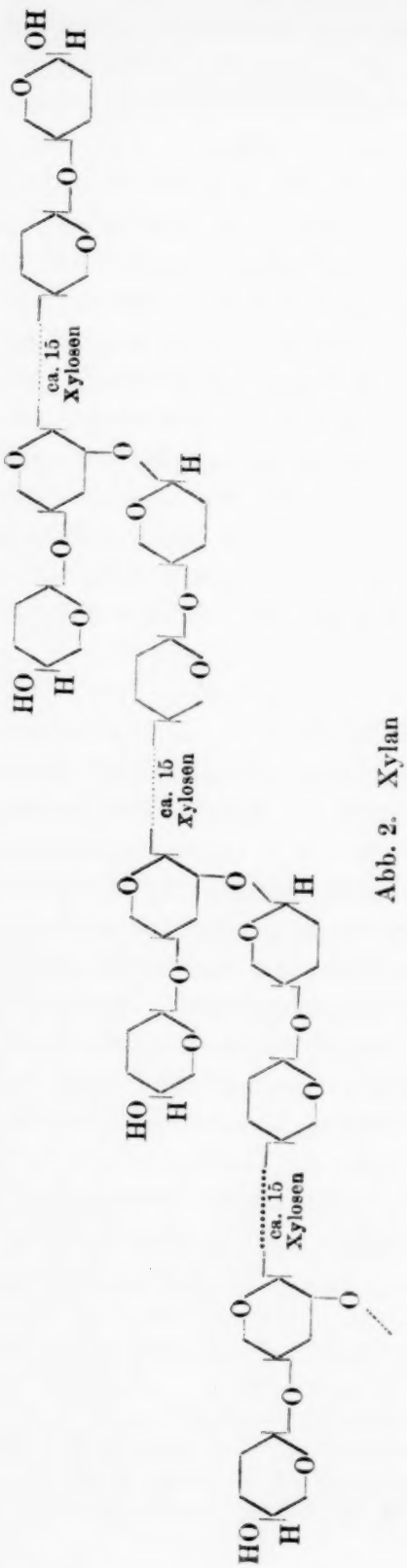


Abb. 2. Xylan

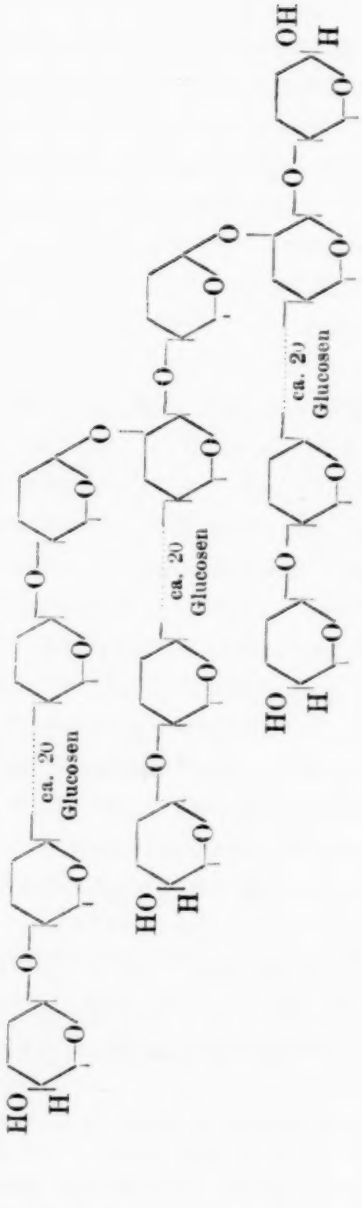


Abb. 3. Stärke

der Ultrazentrifuge, daß in einigen Eiweißstoffen sämtliche Teilchen die gleiche Größe besitzen. Allerdings weiß man in diesem Falle nicht, ob die gemessenen Teilchen Moleküle sind oder Mizellen.

Die Frage, ob native Polysaccharide polymolekular sind oder aus Molekülen gleicher Länge bestehen, ist schwer zu entscheiden, da im allgemeinen z. B. bei der Cellulose ein Abbau bei der Isolierung nicht zu vermeiden ist. Bei der Fraktionierung einer Nitrocellulose zeigte G. V. Schulz[1]), daß die Verteilung der einzelnen Polymerisationsgrade sich grundsätzlich von der bei synthetischen Produkten unterscheidet und schloß daraus, daß der Bildungsmechanismus ein anderer sein muß. Da das Buchen-Xylan zum Teil sehr wenig fest im Holz gebunden ist und sich aus diesem Grunde ohne Abbau isolieren läßt, erwies es sich als geeignet für derartige Untersuchungen.

Die Möglichkeit, ein polymolekulares Gemisch in Anteile höheren und niederen Polymerisationsgrades zu zerlegen, beruht darauf, daß die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Wenn man also die Substanz löst und dann durch Zugabe von Fällungsmittel das Lösungsmittel immer mehr verschlechtert, so werden zuerst die längeren Moleküle in dem Gemisch unlöslich werden und ausfallen. Durch stufenweise Zugabe des Fällungsmittels und jeweilige Abtrennung des Ausgefällten kann man die Substanz in verschiedene Fraktionen unterteilen, deren Molekulargewicht, gemessen durch Bestimmung der spezifischen Viscosität, von Fraktion zu Fraktion sinkt[2]). Ein völlig anderes Ergebnis lieferte eine derartige Untersuchung am Buchen-Xylan, wie die Tab. 6 zeigt.

Tabelle 6

Fraktionierung von Xylan A aus Buchenholz

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$[\alpha]_D$ in °
I	0,11	5,0	5,0	0,074	− 88
II	0,27	12,3	17,3	0,075	− 88
III	1,10	50,0	67,3	0,075	− 88
IV	0,60	27,2	94,5	0,072	− 85
V	0,12	5,5	100,0	0,052	− 74

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 25.

[2]) H. Staudinger, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 3019 (1926).

Wie man sieht, besitzen 95% der Gesamtsubstanz die gleiche Kettenlänge. Das Buchen-Xylan ist somit die erste hochmolekulare Substanz, die nur Ketten einheitlicher Länge besitzt, von der durch chemische Untersuchungen mit Sicherheit nachgewiesen wurde, daß sie makromolekular und nicht micellar gebaut ist. Gleiche Resultate wurden am Xylan aus Stroh erhalten. Die Einheitlichkeit der Xylane zeigt, daß die Bildung dieser Polysaccharide ganz anders vonstatten gehen muß als die in vitro ausgeführten Polykondensationen.

Das ebenfalls ohne Abbau zu isolierende Arabo-Galaktan aus Lärchenholz, das vermutlich als Reservesubstanz dient, läßt sich zum Unterschied von den Xylanen in Fraktionen verschiedenen Polymerisationsgrades zerlegen (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7.

Fraktionierung von Arabo-Galaktan aus Lärchenholz

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Summe %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$[\alpha]_D$ in °
I	1,30	9,3	9,2	—	—
II	5,60	40,0	49,3	0,0071	17,0
III	2,60	18,7	68,0	0,0061	16,5
IV	2,85	20,3	88,3	0,0054	17,0
V	1,35	9,6	97,9	0,0045	16,5
VI	0,30	2,1	100,0	0,0032	—

Die in den Fraktionen übereinstimmenden Drehwerte schließen eine Aufteilung in ein Araban und ein Galaktan aus.

Es ist natürlich verfrüht, von diesen wenigen Versuchen an relativ kurzkettigen Verbindungen auf die übrigen Polysaccharide zu schließen, insbesondere, da die Möglichkeit besteht, daß das besonders empfindliche Arabo-Galaktan ursprünglich einheitlich war und erst nachträglich im Holz durch Luftsauerstoff, hydrolysierende Einflüsse oder Bakterien teilweise abgebaut wurde.

7. Bedeutung der Ergebnisse für die technische Verwendbarkeit von Holzpolyosen

Aus dem Befund, daß sämtliche untersuchten Holzpolyosen Polymerisationsgrade zwischen 150 und 220 besitzen, folgt

eindeutig, daß diese Substanzen keine faser- und filmbildenden Eigenschaften aufweisen können (vgl. Abb. 1). Es ist also nicht möglich, durch ein Verbleiben dieser Substanzen im Kunstseiden-Zellstoff die Faserausbeute zu erhöhen. Auch noch aus einem anderen Grunde wirkt sich eine Beimengung von Holzpolyosen ungünstig aus, wie die Tab. 8 zeigt, in der die Löslichkeiten von Holzpolyosen und ihren Derivaten mit den entsprechenden Celluloseabkömmlingen verglichen werden.

Tabelle 8

Löslichkeit von Cellulose und Holzpolyosen

Substanz	Polysaccharid			Acetat		Nitrat	
	Lösungsmittel			Lösungsmittel		Lösungsmittel	
	Schweiz. Reagens	Natronlauge	Wasser (kalt)	Chloroform	m-Kresol	Aceton	Butylacetat
Cellulose	löslich	zum Teil löslich	unlösl.	löslich	löslich	löslich	löslich
Xylan. .	„	löslich	„	unlösl.	unlösl.	unlösl.	unlösl.
Mannan .	„	„	zum Teil löslich	löslich	löslich	„	„
Arabo-Galaktan	„	„	löslich	„	„	löslich	löslich

Die Polysaccharide selbst sind alle in verdünnter Lauge, zum Teil sogar in Wasser löslich. Diese Tatsache bringt es mit sich, daß sie beim Waschen aus Kunstseiden und Zellwollen herausgelöst werden zusammen mit den stark abgebauten β- und γ-Cellulosen. Die Unlöslichkeit der Xylan-Acetate ist für die Herstellung der Acetatseiden sehr ungünstig, da sich die ungelösten gequollenen Partikel nur schlecht aus der Spinnlösung entfernen lassen. Es ergibt sich aus diesen Befunden, daß die Holzpolyosen aus Kunstseiden-Zellstoffen nach Möglichkeit entfernt werden müssen. Aber auch bei der Herstellung von Nitrocellulose-Sprengstoffen treten Komplikationen auf durch die Unlöslichkeit von Xylan-Nitraten. Einzig im Papierzellstoff kann ein Gehalt von Holzpolyosen günstig sein, da diese eine Verleimung des Papiers herbeiführen durch Verkleben der einzelnen Fasern.

II. Spezieller Teil

A. Xylane aus Weizenstroh und Buchenholz

1. Frühere Untersuchungen

Die Xylane gehören neben der Cellulose zu den verbreitetsten Polysacchariden. Sie sind in fast allen verholzten Pflanzenzellen in größerer oder kleinerer Menge vorhanden; beispielsweise enthält Weizenstroh 25% und Buchenholz etwa 20% Xylan. An anderen Vorkommen seien noch Espartogras, Kirschen- und Kastanienholz, Kirschkerne, Hollundermark und Zuckerrohr genannt[1]). Nadelhölzer enthalten nur geringe Mengen an Pentosanen.

Während Thomsen[2]) das dem Holzgummi zugrunde liegende Polysaccharid wegen seiner Elementarzusammensetzung entsprechend $C_6H_{10}O_5$ für ein Hexosan hielt, stellten Wheeler und Tollens[3]) fest, daß sich nach vollständiger Hydrolyse eine Pentose isolieren ließ mit dem $[\alpha]_D$-Wert von 18—19°. Sie bezeichneten diesen Zucker wegen seiner Herkunft aus Holz als Xylose. Von Tollens und Mitarbeitern[4]) wurden später genaue Bestimmungsmethoden für Pentosen ausgearbeitet und der Gehalt vieler Pflanzenarten an Xylanen bestimmt. Die nach der Tollenschen Methode durch Extraktion von Holz mit Natronlauge und Ausfällung des Polysaccharids durch Alkohol bzw. Essigsäure erhaltenen Produkte enthielten geringe Mengen von Lignin und Araban. Zur Herstellung von reinem Xylan wurde von Salkowsky[5]) eine Ausfällung aus Natronlauge durch Zusatz von Fehlingscher Lösung als Kupfer–Alkaliverbindung vorgenommen. Heuser[6]) glaubte durch Verwendung von gebleichtem Strohzellstoff als Ausgangsmaterial

[1]) Vgl. die zusammenfassenden Darstellungen bei P. Karrer, Polymere Kohlenhydrate, Leipzig 1925, S. 125; K. Hess, Die Chemie der Cellulose und ihrer Begleiter, Leipzig 1928, S. 37; Tollens-Elsner, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate, 1935, S. 591; E. Hägglund, Holzchemie, 1939, S. 104.

[2]) Th. Thomsen, J. prakt. Chem. **19**, 146 (1879).

[3]) H. I. Wheeler u. B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1046 (1889).

[4]) M. Krüger u. B. Tollens, Angew. Chem. **1886**, 43.

[5]) E. Salkowsky, Hoppe Seyler's Z. physiol. Chem. **34**, 162 (1901); **35**, 240 (1902).

[6]) E. Heuser, J. prakt. Chem. **103**, 78 (1921).

zu besonders reinen Substanzen zu gelangen, ohne zu beachten, daß bei dem Aufschluß und der Bleiche ein erheblicher Abbau vor sich geht. Eine größere Bedeutung kommt der Chlordioxyd-Methode von Schmidt und Graumann[1]) zu, da sich gezeigt hat, daß dieses Reagens Polysaccharide nur wenig abbaut[2]). Während allgemein angenommen wurde, daß die Xylose der einzige am Aufbau des Xylans beteiligte Zucker sei, ergaben die Untersuchungen von Haworth und Mitarbeitern[3]), daß im Xylan aus Espartogras etwa 6% Arabinose enthalten sind. Dieser Befund wurde von Voss, Bauer und Pfirschke[4]) an Xylanen aus Kirsch- und Pflaumenkernen, Walnußschalen und Buchenholz bestätigt. Das Verhältnis von Xylose zu Arabinose beträgt im Mittel 8:1. Man müßte das Polysaccharid also exakterweise als Arabo-Xylan bezeichnen.

Außer den Zuckern wurden unter den Hydrolysenprodukten der Xylane verschiedentlich Uronsäuren aufgefunden[5]), außerdem ließ sich selbst an sorgfältig gereinigten Präparaten ein Methoxylgehalt von 1,5—2% feststellen[5]). Mit der genauen Bestimmung dieser Carboxyl- und Methoxylgruppen im Buchen-Xylan haben sich außer einer Reihe von englischen Forschern[6]), insbesondere E. Schmidt und Mitarbeiter[7]) beschäftigt. Sie isolierten das Xylan auf folgendem Wege. Aus Buchenholz, das mit 0,25%-iger Chlordioxydlösung erschöpfend behandelt worden war, extrahierten sie mit 0,2%-iger Natronlauge ein „leicht lösliches", und durch Behandeln mit 5%-iger Lauge ein „schwer lösliches" Xylan. Das letzte Produkt besitzt nach ihren Untersuchungen auf 16 Xylosereste je eine Methoxyl- und eine Carboxylgruppe. Es soll außerdem mit

[1]) E. Schmidt u. E. Graumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1867 (1921).

[2]) H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2502 (1937).

[3]) Haworth, Hirst u. Oliver, J. chem. Soc. (London) **1934**, 1917.

[4]) W. Voss, R. Bauer u. J. Pfirschke, Liebigs Ann. Chem. **534**, 135 (1938).

[5]) M. H. O'Dwyer, Biochem. J. **20**, 656 (1926).

[6]) Vgl. bei A. G. Normann, The Biochemistry of Cellulose, the Polyuronides etc., Oxford 1937, S. 53.

[7]) E. Schmidt, K. Meinel, W. Jandebeur u. W. Simson, Cellulosechemie **13**, 129 (1932).

der Cellulose in einem stöchiometrischen Gewichtsverhältnis stehen.

Die Frage, in welcher Art die einzelnen Zuckermoleküle miteinander verbunden sind, wurde von Hampton, Haworth und Hirst[1]) bearbeitet. Es gelang ihnen, bei der Hydrolyse des Methyläthers eine methylierte Biose zu erhalten, die bei Oxydation und Spaltung 2,3,4-Trimethyl-d-xylopyranose und 2,3,5-Trimethyl-d-xylon-säure-γ-Lakton ergab. Danach besteht das Xylan aus Xylo-pyranosen, die in 1,4-Stellung miteinander verknüpft sind. Aus der stark negativen Drehung schließen die Autoren auf das Vorliegen von β-glucosidischen Bindungen. Die Xylanformel unterscheidet sich von der der Cellulose nur durch das Fehlen der primären Alkoholgruppe (Abb. 4).

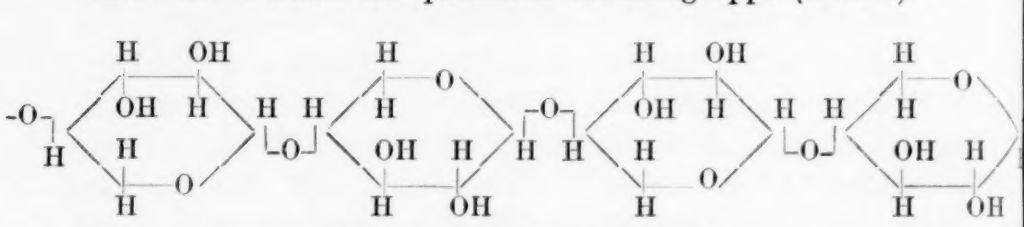


Abb. 4. Kettenformel des Xylan

Über die Molekülgroße von Xylanen liegen bisher wenige Angaben vor. Bei dem Versuch, das Molekulargewicht durch eine „Endgruppenmethode" zu bestimmen, isolierten Haworth und Mitarbeiter[2]) bei der Hydrolyse des Methyläthers 6% Trimethylarabinose, die einer Kettenlänge von 18—20 entsprechen würde. Da jedoch die entsprechenden reduzierenden Endgruppen nicht nachzuweisen waren, hielten die Autoren eine verzweigte Struktur mit Seitenketten von 18—20 Xyloseresten für wahrscheinlich. Aus Viskositätsmessungen berechneten sie mit der Staudingerschen Cellulosekonstanten Polymerisationsgrade zwischen 70 und 80, die einem Molekulargewicht von etwa 10000 entsprechen. Da, wie mehrfach dargelegt wurde[3]), Molekulargewichtsbestimmungen nach einer Endgruppenmethode keine eindeutigen Resultate liefern, und da

[1]) J. chem. Soc. (London) **1929**, 1739.

[2]) Haworth, Hirst u. Oliver, J. chem. Soc. (London) **1934**, 1917.

[3]) H. Staudinger u. E. Husemann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1451 (1937); E. Husemann, Papierfabrikant **36**, 559 (1938).

außerdem keine Vorsichtsmaßregeln beachtet wurden, um einen Abbau zu verhindern, lassen diese Ergebnisse keine Schlüsse zu auf die ursprüngliche Größe der Xylanmoleküle.

2. Xylan aus Weizenstroh

a) Die Herstellung von Xylan I sowie Methyl- und Methyl-Acetyl-Derivaten

Da über die Löslichkeitsverhältnisse der Xylane und ihrer Derivate keine genauen Angaben vorlagen, wurde aus Weizenstroh, das nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt[1]) mit Chlordioxyd aufgeschlossen worden war, durch Extraktion mit Natronlauge ein als Xylan I bezeichnetes Präparat isoliert (vgl. S. 57). Diese Substanz diente als Modell zum Studium der Eigenschaften und Umsetzungsmöglichkeiten von Xylanen. Die Frage, inwieweit das Chlordioxyd abbauend auf das Xylan wirkt, wurde im Anschluß daran untersucht.

Das Xylan I ist ein weißes Pulver, das in 6%-iger Natronlauge einen $[\alpha]_D$-Wert von -87^0 besitzt. Es ist in Natronlauge und Schweizers Reagens bei Zimmertemperatur und in Wasser und Formamid bei 90° löslich.

Bei dem Versuch, Derivate herauszustellen, zeigte sich, daß das Nitrat sowie das Acetat in den bekannten organischen Lösungsmitteln unlöslich sind[2]), zu osmotischen Messungen also nicht verwendet werden können.

Als geeignetes Derivat erwies sich der Methyläther, der nach den Angaben von Haworth und Mitarbeitern[3]) durch Zugabe von Dimethylsulfat zur Lösung in Kalilauge unter Durchleiten von Stickstoff gewonnen wurde. Das Produkt besitzt nach einmaliger Methylierung einen Methoxylgehalt von 32% (Dimethylxylan enthält 38%) und ist in kaltem Wasser und Chloroform leicht löslich (Methylxylan I).

Ein Teil der Substanz wurde mit Pyridin-Essigsäureanhydrid acetyliert, um die freien Hydroxylgruppen, die Anlaß zu Assoziationen geben könnten, zu substituieren (Methyl-Acetyl-Xylan I).

---

[1]) E Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebeur, Cellulosechemie 12, 201 (1931).

[2]) Vgl. R. Bader, Chemiker-Ztg. 19, 55, 78 (1895).

[3]) Haworth, Hirst u. Oliver, J. chem. Soc. (London) 1934, 1917.

b) Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Xylan I und Derivaten

An den Gliedern dieser Umsetzungsreihe — Xylan, Methyl-xylan und Methyl-Acetyl-Xylan — wurden osmotische Messungen ausgeführt, um die Polymerisationsgrade der Produkte zu bestimmen und zu untersuchen, ob es auch hier möglich ist, derartige Umsetzungen unter Erhaltung der Kettenlänge auszuführen. Wie die Zusammenstellung der Ergebnisse in den folgenden Tab. 9, 10 und 11 zeigt, sind die in den letzten Spalten angegebenen Polymerisationsgrade innerhalb der Meßfehlergrenzen konstant, die Umsetzungen sind also polymeranalog verlaufen (vgl. Tab. 3).

Tabelle 9

Osmotische Messungen an Stroh-Xylan I in Formamid

c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,60	1,60	aus lim	119
2,5	4,15	1,66	$p/c = 1{,}57 \cdot 10^{-3}$	
5,0	8,46	1,69	= 15700	
10	18,8	1,80		

Tabelle 10

Osmotische Messungen an Methyl-Xylan I in Chloroform und Wasser

Lösungsmittel	c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Chloroform	1,0	1,33	1,33	aus lim	113
	2,5	2,95	1,18	$p/c = 1{,}4.10^{-3}$	
	5,0	5,35	1,07	= 17500	
Wasser	1,0	1,45	1,45	aus lim	113
	1,5	2,22	1,48	$p/c = 1{,}40.10^{-3}$	
	2,5	3,85	1,54	= 17500	
	5,0	8,50	1,70		

Tabelle 11

Osmotische Messungen an Methyl-Acetyl-Xylan I in Aceton

c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,18	1,18	aus p/c Mittel	123
2,5	3,06	1,22	$= 1{,}20.10^{-4}$	
5,0	6,0	1,20	= 20500	
10	12,8	1,28		

Auch bei dem Methyl-Xylan finden keine Assoziationen statt; denn es berechnen sich aus Messungen in Chloroform und Wasser gleiche Polymerisationsgrade. Die p/c-Werte nehmen in Chloroform mit steigender Konzentration ab, ähnlich wie bei Methylstärken[1]), in Wasser treten jedoch keine Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf auf, sondern die p/c-Werte steigen in geringem Maße mit der Konzentration an (vgl. Abb. 5). Da die Abweichungen nur gering sind, wurden die Molekulargewichte durch Extrapolation ermittelt.

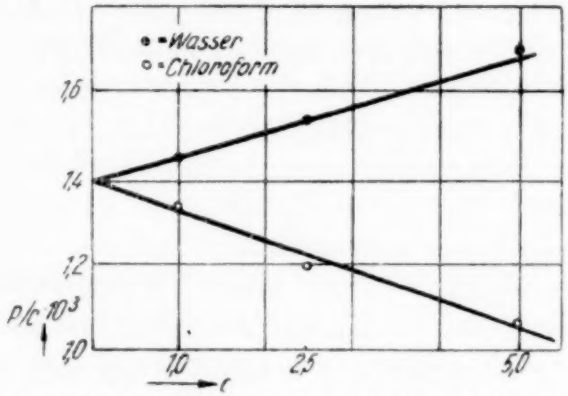


Abb. 5. Osmotische Messungen an Methyl-Xylan I aus Stroh

c) Gewinnung und Untersuchung von unabgebautem Methyl- und Methyl-Acetyl-Xylan II und Benzyl-Acetyl-Xylan II

Die bisherigen Untersuchungen ergaben also, daß das Stroh-Xylan einen Polymerisationsgrad von mindestens 120 besitzt und sich ohne Abbau in einen Methyläther überführen läßt. Da nicht bekannt ist, wie stark das Xylan durch die Einwirkung von Chlordioxyd abgebaut wird, wurde versucht, den Polymerisationsgrad des unabgebauten Polysaccharides auf folgende Weise zu bestimmen. Weizenstroh wurde unter sorgfältigem Luftausschluß mit 8%-iger Natronlauge einen Tag lang geschüttelt, die filtrierte Lösung im Methanol ausgefällt und mit Essigsäure neutralisiert. Das so erhaltene Roh-Xylan unterwarf man ohne weitere Reinigung einer Methylierung und fällte den Methyläther aus Chloroform durch Eingießen in Petrol-

[1]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

äther um. Das fast weiße Produkt wurde nochmals in Chloroform gelöst und durch stufenweise Zugabe von Petroläther in mehrere Fraktionen unterteilt. Über das genaue Ergebnis der Fraktionierung wird später berichtet. Die III. Fraktion wurde zu den Messungen benutzt. Nach den in Tab. 12 zusammengestellten osmotischen Bestimmungen in Wasser und Chloroform besitzt der Methyläther einen Polymerisationsgrad von 152. Der Verlauf der p/c-Kurven entspricht dem des Methyläthers I in Abb. 5.

Das durch Acetylierung hergestellte Methyl-Acetyl-Xylan II besitzt, wie die osmotischen Messungen in Aceton zeigen, einen Polymerisationsgrad von 146, die Umsetzung ist also auch hier polymeranalog verlaufen (vgl. Tab. 3). Da bei der Auflösung von Xylan in Natronlauge unter Luftausschluß kein Abbau eintritt, wie durch mehrfache Umfällungen gezeigt wurde, und auch die Methylierung polymeranalog verläuft, ist sichergestellt, daß das native Stroh-Xylan einen Polymerisationsgrad von etwa 150 besitzt, also mehr als 10 mal kleiner ist als die Cellulose. Die 18-tägige Einwirkung von Chlordioxyd hat einen Abbau von 20% hervorgerufen.

Tabelle 12

Osmotische Messungen an Methyl-Xylan II in Chloroform und Wasser

Lösungsmittel	c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Chloroform	1,0	1,03	1,03	aus lim	151
	2,5	2,38	0,95	$p/c = 1{,}05.10^{-3}$	
	5,0	4,50	0,90	= 23 400	
Wasser	1,0	1,08	1,08	aus lim	152
	2,5	2,85	1,14	$p/c = 1{,}04.10^{-3}$	
	5,0	6,20	1,24	= 23 600	

Tabelle 13

Osmotische Messungen an Methyl-Acetyl-Xylan II in Aceton

c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,06	1,06	aus p/c-Mittel	146
2,5	2,6	1,04	$= 1{,}02.10^{-3}$	
5,0	5,0	1,00	= 24 100	

Da die Methylierung des Xylans wegen der leichten Löslichkeit des Methyläthers und besonders wegen der starken Schaumentwicklung während der Umsetzung nur schwierig durchzuführen ist, wurde nach einer anderen polymeranalogen Umsetzung gesucht, um die Untersuchung von Xylanen anderer Ausgangsmaterialien zu erleichtern. Als geeignete Reaktion erwies sich die Benzylierung mit Benzylchlorid (vgl. S. 60) und nachfolgende Acetylierung der freien Hydroxylgruppen. Als Ausgangsmaterial diente das Xylan II, das aus dem unabgebauten Roh-Xylan durch 24-stündige Behandlung mit 0,2 %-igem Chlordioxyd als weißes Pulver erhalten wurde.

Die osmotischen Messungen dieses Benzyl-Acetyl-Xylan II ließen ebenfalls einen Polymerisationsgrad von 145 errechnen, wie aus der Tab. 14 zu ersehen ist.

Tabelle 14

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan aus Stroh in Chloroform

c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2,5	1,7	0,68	aus lim	145
5,0	4,0	0,80	$p/c = 0{,}60.10^{-3}$	
7,5	6,4	0,86	= 41 000	

Es ergibt sich daraus, daß auch diese Umsetzung trotz der verhältnismäßig hohen Temperatur von 100° polymeranolog verläuft, und ferner zeigen die Versuche, daß die kurze Chlordioxydbehandlung nicht abbauend wirkt; es besteht also die Möglichkeit, reines unabgebautes Xylan auf diesem Wege zu gewinnen.

d) Bestimmung der K_m-Konstanten

Zur Bestimmung der K_m-Konstanten der Staudingerschen Gleichung (2) (vgl. S. 22) wurden von den Xylanen und Derivaten Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tab. 15 zusammengestellt. Die K_m-Konstanten liegen zwischen 4,2 und 8.10^{-4}, entsprechen also annähernd den für Cellulosen gefundenen Werten [1].

[1] Die Ergebnisse werden im Anschluß an die Buchen-Xylane diskutiert (vgl. Tab. 21 und 22).

Tabelle 15

Viscositätsmessungen an Stroh-Xylanen und Derivaten

Substanz	Lösungsmittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Xylan I	Formamid	2,0	1,191	0,095	8,0
	Wasser	2,0	1,190	0,095	8,0
	Schweizers Reagens	2,0	1,120	0,060	5,0
	6%-ige NaOH	2,0	1,122	0,061	5,1
Xylan II	Formamid	1,0	1,114	0,114	7,6
	Schweizers Reagens	1,0	1,075	0,075	5,0
	6%-ige NaOH . . .	1,0	1,073	0,073	4,9
Methyl-Xylan I	Chloroform	2,0	1,140	0,070	6,2
	Wasser	2,0	1,118	0,059	5,2
Methyl-Xylan II	Chloroform	1,0	1,100	0,100	6,6
	Wasser	1,0	1,083	0,083	5,5
Methyl-Acetyl-Xylan I	Aceton	2,0	1,08	0,054	4,4
Methyl-Acetyl-Xylan II	Aceton	1,0	1,061	0,061	4,2
Benzyl-Acetyl-Xylan II	Chloroform	1,0	1,075	0,075	5,0

3. Xylane aus Buchenholz

a) Isolierung von Xylan A

Da die Untersuchung des Stroh-Xylans gezeigt hatte, daß die länger dauernde Einwirkung von verdünntem Chlordioxyd in wenn auch geringem Masse abbauend auf das Xylan wirkt, ging man bei der Isolierung von Buchen-Xylan folgendermaßen vor: Gereinigtes Buchenholzmehl wurde unter Luftausschluß mit 8%-iger Natronlauge geschüttelt und die gelöste Substanz durch Eingießen in Methanol ausgefällt, wie beim Stroh-Xylan beschrieben. Die Ausbeute beträgt etwa 6—8% des Ausgangsmaterials. Eine zweite gleichartige Extraktion lieferte nur noch geringe Mengen an ausfällbarer Substanz, eine dritte Wiederholung praktisch nichts mehr. Da sich beim Stroh-Xylan ergeben hatte, daß 1—2-tägige Behandlung des isolierten Xylans mit 0,2%-igem Chlordioxyd nicht abbauend wirkt, wurde das extrahierte gelbliche Produkt einen Tag mit diesem Reagenz geschüttelt, mit Methanol entquollen und mit Methanol und Äther gewaschen. Das Produkt besitzt in 6%-iger Natron-

lauge einen $[\alpha]_D$-Wert von $-87°$. Es wird im folgenden als Xylan A bezeichnet.

b) Isolierung von Xylan B

Buchenholz enthält etwa 20 % Xylan, also ist durch diese Methode erst ein Teil des Polysaccharids herausgelöst worden. Da, wie beschrieben, durch weitere Extraktionen mit Lauge keine nennenswerten Mengen erhalten wurden, entfernte man aus dem Holzmehl durch Behandlung mit 0,25 %-igem Chlordioxyd und Pyridin nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt[1]) das Lignin. Nach diesem Aufschluß ließen sich durch 8 %-ige Natronlauge erneut etwa 8 % Xylan extrahierten. Das als Xylan B bezeichnete Produkt wurde in gleicher Weise gereinigt wie bei Xylan A angegeben. Es besitzt einen Drehwert von $-83°$ in 6 %-iger Natronlauge.

c) Überführung von Xylan A und B in Derivate

Beide Buchen-Xylane wurden durch Behandlung mit Benzylchlorid bei 100° und nachfolgende Acetylierung in Benzyl-Acetate übergeführt. Die Äther-Acetate sind in Chloroform, Dioxan und Aceton löslich. Sie enthalten $1^1/_2$-Benzyl- und $^1/_2$-Acetylgruppe pro Grundmolekül.

d) Osmotische Messungen an Buchen-Xylanen und Derivaten

Die Polymerisationsgrade der Xylane wurden durch osmotische Messungen im Wasser bestimmt. Da die p/cWerte konstant sind, erfolgte die Berechnung aus dem Mittelwert (vgl. Tab. 16 und 17).

Tabelle 16

Osmotische Messungen an Xylan A in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,25	1,25	aus p/c-Mittel	150
2,0	2,35	1,18	$= 1{,}25 \cdot 10^{-3} = 19800$	
3,0	3,66	1,22		
4,0	5,40	1,35		

[1]) Vgl. S. 33 Anm. 1.

Tabelle 17

Osmotische Messungen an Xylan B in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
1,0	1,20	1,20	aus p/c-Mittel	157
2,0	2,30	1,15	$= 1{,}18 \cdot 10^{-3} = 20800$	
3,0	3,40	1,13		
4,0	4,70	1,18		
5,0	6,20	1,24		

Bei der Messung der Benzyl-Acetate zeigte sich, daß die p/c-Werte in Chloroform stark mit der Konzentration ansteigen, während in Aceton die Konzentrationsabhängigkeit sehr gering ist (vgl. Abb. 6 u. Tab. 18, 19 u. 20). Zur Berechnung der Molekulargewichte wurden die limes-Werte durch Extrapolation ermittelt.

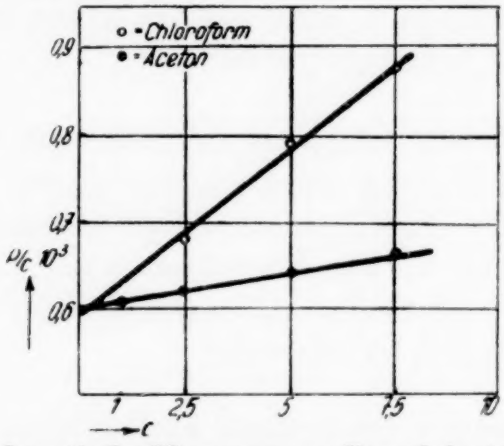


Abb. 6. Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan A in Chloroform und Aceton

Tabelle 18

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan A in Aceton

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym. Grad
1,0	0,61	0,61	aus lim	144
2,5	1,55	0,62	$p/c = 0{,}60 \cdot 10^{-3} = 41000$	
5,0	3,25	0,65		
7,5	5,00	0,67		

Tabelle 19

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan A in Chloroform

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2,5	1,70	0,68	aus lim	146
5,0	3,95	0,79	$p/c = 0{,}59 \cdot 10^{-3} = 41700$	
7,5	6,60	0,88		

Tabelle 20

Osmotische Messungen an Benzyl-Acetyl-Xylan B in Chloroform

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
2,5	1,72	0,69	aus lim	150
5,0	4,01	0,80	$p/c = 0{,}59 \cdot 10^{-3} = 41700$	
7,5	6,73	0,90		

Aus den letzten Spalten der Tabellen geht hervor, daß die Umsetzung polymeranalog verlaufen ist. Ferner sieht man, daß die Polymerisationsgrade beider Xylane unter sich und mit dem des Stroh-Xylans übereinstimmen.

c) Bestimmung der K_m-Konstanten

Von den Xylanen A und B und den Benzyl-Acetyl-Derivaten wurden Viscositätsmessungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt und durch Kombination mit den osmotischen Polymerisationsgraden die K_m-Konstanten des Staudingerschen Gesetzes (2) berechnet. Wie ein Vergleich der in Tab. 21 zusammengestellten Daten mit den bei den Stroh-Xylanen erhaltenen Werten zeigt (vgl. Tab. 15), sind die Konstanten innerhalb der Meßfehlergrenzen die gleichen. Die Xylane aus Stroh und Buchenholz stimmen also sowohl in den Polymerisationsgraden wie im Bauprinzip der Moleküle überein.

Tabelle 21

Viscositätsmessungen an Xylan A und B aus Buche und den Benzyl-Acetyl-Derivaten

Substanz	Lösungsmittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$K_m \cdot 10^4$
Xylan A	Schweizers Reagens	2,0	1,156	0,078	5,2
	6 %-ige NaOH	2,0	1,150	0,075	4,9
	Wasser	1,0	1,098	0,098	6,5
Xylan B	Schweizers Reagens	2,0	1,152	0,076	4,8
	6 %-ige NaOH	2,0	1,150	0,075	4,8
	Wasser	1,0	1,106	0,106	6,8
Benzyl-Acetyl-Xylan A	Aceton	2,0	1,131	0,066	4,4
	Chloroform	2,0	1,150	0,075	5,1
Benzyl-Acetyl-Xylan B	Chloroform	2,0	1,155	0,078	5,2

Ein Vergleich der K_m-Konstanten von Xylanen und Cellulosen, wie er in der Tab. 22 durchgeführt wurde, zeigt, daß die Polysaccharide übereinstimmende Werte besitzen, während die Konstanten der Xylan-Derivate nur etwa halb so groß sind wie die der entsprechenden Celluloseabkömmlinge. Dieser Befund läßt sich möglicherweise dadurch verstehen, daß die Xylane im Gegensatz zur Cellulose nur zwei substituierbare Hydroxylgruppen besitzen, so daß die Solvatationsverhältnisse andere sein werden, wie man schon aus der Unlöslichkeit der Acetate und Nitrate erkennt.

Tabelle 22

Vergleich der K_m-Konstanten von Xylanen und Cellulosen

Substanz	Xylane Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$	Substanz	Cellulosen[1] Lösungsmittel	$K_m \cdot 10^4$
Xylan	Schweizers Reagens	5,0	Cellulose	Schweizers Reagens	5,0
„	Natronlauge	4,9	„	Natronlauge	5,0
Methyl-Xylan	Wasser	5,4	Methyl-Cellulose	Wasser	11
Methyl-Acetyl-Xylan	Aceton	4,3			
Benzyl-Acetyl-Xylan	Chloroform	5,1	Benzyl-Acetyl-Cellulose	Chloroform	10
Benzyl-Acetyl-Xylan	Aceton	4,4	Benzyl-Acetyl-Cellulose	Aceton	10

4. Untersuchung der molekularen Einheitlichkeit von Xylanen

Da sich die Xylane, wie oben gezeigt wurde[2]), ohne Abbau aus Weizenstroh und Buchenholz extrahieren lassen, schienen sie geeignet zu sein, um die Frage zu klären, ob die nativen Polysaccharide polymolekular sind oder aus Ketten gleicher Länge bestehen. Die Arbeitsweise war folgende: Es wurden 2%-ige Lösungen von Stroh-Xylan II und Buchen-Xylan A in 6%-iger Natronlauge hergestellt und unter Luftausschluß mit Methanol bis zur Trübung versetzt. Die Abtrennung des Niederschlages erfolgte durch Zentrifugieren nach 24-stündigem Absitzen. Von den auf gleiche Weise erhaltenen 5 Fraktionen bestimmte man das Gewicht, die spezifische Viscosität in

[1]) H. Staudinger u. F. Reinecke, Liebigs Ann. Chem. 535, 47 (1938).

[2]) Vgl. S. 35.

6%-iger Natronlauge und die $[\alpha]_D$-Werte im gleichen Lösungsmittel.

Tabelle 23

Fraktionierung von Stroh-Xylan II

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (6% NaOH)	$[\alpha]_D$ (6% NaOH)
I	0,30	18,8	18,8	0,072	− 85
II	0,52	32,5	51,3	0,073	− 86
III	0,43	26,9	78,2	0,071	− 84
IV	0,25	15,6	93,8	0,070	− 87
V	0,10	6,2	100,0	0,060	− 90

Wie aus den Meßresultaten in den Tab. 6 und 23 zu ersehen ist, besitzen mehr als 90% beider Substanzen die gleiche spezifische Viscosität und Drehung, erst die letzte Fraktion liefert abweichende Werte. Da auch der $[\alpha]_D$-Wert der Fraktion V anders ist als derjenige der Hauptmenge, ist anzunehmen, daß es sich um eine geringfügige Verunreinigung durch ein anderes Polysaccharid handelt. Die unabgebauten Xylane besitzen also innerhalb der Meßfehlergrenzen nur Ketten gleicher Länge. Eine Fraktionierung von Xylan B aus Buchenholz in Tab. 24 zeigt, daß auch diese Substanz zu etwa 70% aus Molekülen gleicher Größe besteht. Die wochenlange Einwirkung von Chlordioxyd hat also in nur äußerst geringem Maße abbauend gewirkt.

Tabelle 24

Fraktionierung von Xylan B aus Buchenholz

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$
I	0,26	5,8	5,8	0,080
II	0,49	10,9	16,7	0,079
III	0,35	7,8	24,5	0,079
IV	0,68	15,1	39,6	0,079
V	0,77	17,1	56,7	0,082
VI	0,92	20,4	77,1	0,080
VII	0,81	18,0	95,1	0,050
VIII	0,22	4,9	100,0	0,030

In ähnlicher Weise wurden die Fraktionierungen von Methyl-Xylan II aus Stroh aus Chloroformlösung durch Zugabe von Äther und von Benzyl-Acetyl-Xylan II aus Stroh und

Benzyl-Acetyl-Xylan A aus Buche aus Dioxanlösung durch Wasserzusatz durchgeführt. Die in den Tab. 25, 26 und 27 zusammengestellten Resultate ergeben übereinstimmend, daß im Methyl-Xylan mehr als 80% und in den Benzyl-Acetaten mindestens 70—80% der Substanz eine einheitliche Kettenlänge besitzen.

Tabelle 25

Fraktionierung von Methyl-Xylan II aus Stroh

Fraktion	Menge in g	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ ($CHCl_3$)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (H_2O)	Mol.-Gew. des Acetats	% OCH_3
I	0,31	6,2	6,2	—	—	—	—
II	0,47	9,4	15,6	0,102	0,090	—	—
III	1,70	34,0	49,6	0,103	0,085	24100	32,27
IV	1,12	22,4	72,0	0,108	0,090	—	—
V	0,50	10,0	82,0	0,108	0,089	23900	32,20
VI	0,45	9,0	91,0	0,095	0,082	—	—
VII	0,45	9,0	100,0	0,078	—	—	—

Tabelle 26

Fraktionierung von Benzyl-Acetyl-Xylan II aus Stroh (ohne Abbau)

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ ($CHCl_3$)
I	0,148	12,3	12,3	0,079
II	0,30	25,0	37,3	0,077
III	0,14	11,7	49,0	0,078
IV	0,29	24,0	73,0	0,078
V	0,185	15,4	88,4	0,063
VI	0,055	4,6	93,0	0,052
VII	0,055	4,6	97,6	0,049

Tabelle 27

Fraktionierung von Benzyl-Acetyl-Xylan A aus Buche

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Aceton)	Mol.-Gew. osmotisch
I	0,41	16,4	16,4	0,065	—
II	0,62	24,8	41,2	0,066	42000
III	0,31	12,4	53,6	0,063	—
IV	0,50	20,0	73,6	0,064	41000
V	0,32	12,8	86,4	0,055	—
VI	0,18	7,2	93,6	0,050	—
VII	0,11	4,4	98,0	0,040	—
VIII	0,05	2,0	100,0	—	—
unfraktioniert	2,5	100	—	0,062	41700

Da die einzelnen Fraktionen, wie aus den Analysen hervorgeht[1]), die gleiche Zusammensetzung besitzen, kann dieser Effekt nicht durch andersartige Löslichkeitsverhältnisse verschieden stark substituierter Substanzen hervorgerufen worden sein. Auch die osmotisch gemessenen Molekulargewichte einzelner Fraktionen stimmen überein. Um eindeutig zu beweisen, daß es möglich ist, ein polymolekulares Xylanderivat durch diese Methode in Produkte verschiedener Kettenlänge zu zerlegen, wurde ein durch 18-tägigen Chlordioxydaufschluß gewonnenes Stroh-Xylan der Benzylierung und nachfolgenden Acetylierung unterworfen und das so erhaltene Ätheracetat in der gleichen Art fraktioniert. Wie die in Tab. 28 zusammengestellten Daten zeigen, nimmt die spezifische Viscosität von Fraktion zu Fraktion ab. Die Einheitlichkeit der unabgebauten Xylanderivate ist also nicht nur vorgetäuscht, sondern die nativen Xylane setzen sich tatsächlich zu mindestens 94% aus Ketten gleicher Länge zusammen.

Tabelle 28

Fraktionierung von Benzyl-Acetyl-Xylan aus Stroh (mit ClO_2 aufgeschlossen)

Fraktion	Menge	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Dioxan)	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (Chloroform)
I	0,55	39,0	39,0	0,064	0,075
II	0,35	25,0	64,0	0,059	0,071
III	0,22	16,0	80,0	0,048	0,057
IV	0,10	7,2	87,2	0,039	0,042
V	0,10	7,2	94,4	0,024	0,026
VI	0,08	5,6	100	0,016	0,017
unfraktioniert	1,4	100	100	0,050	0,058

B. Mannan aus Fichtenholz

1. Darstellung von Mannan und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Während in Laubholzarten neben Cellulose in der Hauptsache Xylane vorkommen, wurden unter den Hydrolysenprodukten von Nadelhölzern etwa 10% Mannose aufgefunden[2]),

[1]) Vgl. III. Teil, S. 60.

[2]) G. Bertrand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **129**, 1027 (1899); B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 1046 (1889); vgl. ferner R. Hägglund, Holzchemie 1939, S. 107 ff.

und Hess und Lüdtke[1]) isolierten aus Fichtensulfitzellstoff ein Mannan, das in seinem Drehwert von -44^0 mit dem Steinnuß-Mannan A[2]) übereinstimmte.

Da bei dem Sulfitaufschluß und den Reinigungsprozessen zweifellos ein erheblicher Abbau der Mannanmoleküle stattgefunden hat, kann man bei einem derartigen Produkt über die ursprüngliche Kettenlänge keine Aussagen machen.

Die sehr feste Bindung des Mannans in Fichtenholz bringt es mit sich, daß es nicht gelingt, das Polysaccharid unter Vermeidung jeglichen Abbaus zu isolieren; beispielsweise ist es nicht möglich, durch Behandeln mit Natronlauge aus dem Holzmehl einen Teil des Mannans zu extrahieren wie beim Buchenholz. Da sich jedoch bei der Untersuchung der Xylane gezeigt hatte, daß verdünnte Chlordioxydlösungen die Polysaccharide nur wenig abbauen, wählte man folgenden Weg. Aus Fichtenholz, das mit 0,25%-igem Chlordioxyd aufgeschlossen worden war, wurden durch Behandeln mit 17%-iger Natronlauge unter Luftausschluß die alkali-löslichen Polysaccharide extrahiert und durch Eingießen in Methanol ausgefällt. Um festzustellen, ob diese Substanz ein einheitliches Polysaccharid darstellt, oder ein Gemisch mehrerer Substanzen ist, nahm man eine fraktionierte Fällung vor und bestimmte von allen Fraktionen das Gewicht, die spezifischen Viscositäten und die $[\alpha]_D$-Werte in 6%-iger Natronlauge und die Methoxylgehalte. Aus den in Tab. 29 zusammengestellten Daten sieht man, daß die η_{sp}/c-Werte in der ganzen Substanzreihe annähernd konstant sind, während die OCH_3-Gehalte stark variieren und besonders in den letzten Fraktionen außergewöhnlich hoch sind.

Die $[\alpha]_D$-Werte der beiden ersten Fraktionen betragen -20^0 und -25^0, während die übrigen Anteile, die etwa 60% der Gesamtsubstanz ausmachen, Drehwerte zwischen -40^0 und -44^0 besitzen in Übereinstimmung mit den von Hess und Lüdtke[1]) angegebenen Daten. Die einzelnen Produkte unterscheiden sich stark in ihren Löslichkeitseigenschaften. Die Fraktionen V, VI und VII lösen sich leicht in kaltem Wasser

[1]) K. Hess u. M. Lüdtke, Liebigs Ann. Chem. 466, 18 (1928).
[2]) M. Lüdtke, Liebigs Ann. Chem. 456, 201 (1927).

Tabelle 29

Fraktionierung von Mannan aus Fichtenholz

Fraktion	Menge in g	%	Summe in %	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (NaOH)	$[\alpha]_D$ in ° (NaOH)	% OCH_3
I	0,62	6,2	6,2	0,066	— 20	0,92
II	0,47	4,7	10,9	0,066	— 25	0,85
III	1,18	11,8	22.7	0,072	— 42	0,68
IV	4,26	42,6	65,3	0,064	— 44	0,55
V	0,72	7,2	72,5	0,062	— 43	1,02
VI	1,34	13,4	85,9	0,065	— 44	2,24
VII	1,20	12,0	97,9	0,060	— 42	3,12
VIII	0,21	2,1	100,0	—	—	—
unfraktioniert	10,0	100,0	100,0	0,068	— 32	1,25

und $CaCl_2$-Lösung, während die anderen Fraktionen nur in Natronlauge und Schweizers Reagens vollständig in Lösung gehen. Diese Unterschiede beruhen wahrscheinlich auf den erheblichen Abweichungen im Methoxylgehalt.

Da angestrebt werden sollte, den Polymerisationsgrad des Mannans direkt durch osmotische Messungen zu bestimmen, wählte man die wasserlöslichen Fraktionen V, VI und VII als Ausgangsmaterial für die Untersuchung. Sie wurden zur völlig homogenen Mischung zusammen im Wasser gelöst und durch Zugabe von Methanol ausgefällt.

Bei dem Versuch, ein Derivat herzustellen, zeigte sich, daß sich das Nitrat nur zum Teil in Aceton löste und aus diesem Grunde nicht geeignet war. Als besonders günstig erwies sich das Benzoyl-Acetat, das durch Benzoylierung in 10%-iger Natronlauge unter Luftausschluß bei 0° und nachfolgender Acetylierung der noch freien Hydroxylgruppen gewonnen wurde. Man erhielt auf diese Weise einen Mischester mit etwa zwei Benzoyl- und einer Acetylgruppe pro Mannose, der in Chloroform vollständig löslich ist.

2. Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen an Mannan und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Mannan und dem Benzoyl-Acetyl-Derivat erfolgten durch osmotische Messungen in 0,1 normalem $CaCl_2$ bzw. Chloroform bei 27°.

Wie die in der folgenden Tab. 30 zusammengestellten Daten zeigen, sind die p/c-Werte bei den verschiedenen Konzentrationen konstant, der Berechnung kann also ein Mittel aller Daten zugrunde gelegt werden. Die in der letzten Spalte angegebenen Polymerisationsgrade sind innerhalb der Fehlergrenzen dieselben, so daß auch hier eine polymeranaloge Umsetzung vorliegt.

Tabelle 30

Osmotische Messungen an Mannan aus Fichte in 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung und Benzoyl-Acetyl-Mannan in Chloroform

Substanz	c	$p.10^3$	$p/c.10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Mannan in $CaCl_2$-Lösung	1	1,0	1,0	aus p/c-Mittel $= 0{,}93.10^{-3}$ $= 26500$	160
	2	1,95	0,97		
	3	2,70	0,90		
	4	3,40	0,85		
Benzoyl-Acetyl-Mannan in $CHCl_3$	1,0	0,40	0,40	aus p/c-Mittel $= 0{,}41.10^{-3}$ $= 60000$	147
	2,5	1,00	0,40		
	5,0	2,07	0,42		
	10	4,0	0,40		
	15	6,16	0,41		

Im Polymerisationsgrad stimmt das Mannan etwa mit den Xylanen überein.

3. Viscositätsmessungen an Mannan und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Zur Bestimmung der K_m-Konstanten wurden am Mannan und dem Benzoyl-Acetyl-Derivat in verschiedenen Lösungsmitteln Viscositätsmessungen ausgeführt. Wie aus der Tab. 31 hervorgeht, liegen die Werte etwa 15% unter den für Cellulose gefundenen Daten. Worauf die Abweichungen beruhen, läßt sich noch nicht entscheiden, jedoch kann man aus den Ergebnissen mit Sicherheit schließen, daß auch das Fichtenmannan langgestreckt gebaut ist. Die Wasserlöslichkeit wird vermutlich durch den verhältnismäßig hohen Methoxylgehalt von etwa 2% hervorgerufen.

Die Untersuchung der übrigen Mannan-Fraktionen ist noch nicht abgeschlossen, jedoch geht bereits aus den annähernd übereinstimmenden spezifischen Viscositäten hervor, daß sie etwa die gleiche Kettenlänge besitzen müssen.

Tabelle 31

Viscositätsmessungen an Mannan aus Fichte und Benzoyl-Acetyl-Mannan

Substanz	Lösungsmittel	c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.-Grad	$K_m \cdot 10^4$
Mannan	Wasser	1	0,114	0,114	160	7,1
	0,1 n-$CaCl_2$-Lsg.	1	0,110	0,110		6,9
	Schweizers Reag.	1	0,068	0,068		4,3
	6%-ige NaOH	2	0,124	0,062		3,9
Benzoyl-Acetyl-Mannan	Chloroform	2	0,107	0,054	147	3,7

C. Arabo-Galaktan aus Lärchenholz

1. Frühere Untersuchungen

Während die Xylane und das Fichtenmannan, die vermutlich als Gerüstsubstanzen dienen, erst durch Behandlung mit Laugen aus dem Holz herausgelöst werden können, enthält das Holz der westlichen Lärche (larix occidentalis) bis zu 18% eines wasserlöslichen Polysaccharides, das größtenteils aus Galaktose besteht[1]). Durch genauere Untersuchung stellten Wise und Peterson[2]) fest, daß neben 84—85% Galaktose 11,95% Arabinose am Aufbau der Substanz beteiligt sind; auf 6 Moleküle Galaktose kommt also ein Molekül Arabinose. Ein Polysaccharid derselben Zusammensetzung wurde von den beiden Autoren aus dem Holz der östlichen Lärche (larix laricina Koch) gewonnen[3]). Es ist darin allerdings nur zu 3—4% enthalten. Aus der Tatsache, daß aus verschiedenen Proben immer Produkte der gleichen Zusammensetzung erhalten werden, schließen Wise und Peterson, daß nicht ein Gemisch aus einem Araban und einem Galaktan vorliegt, sondern ein echtes Pentosan–Hexosan. Dieser Befund kann jedoch nicht als vollkommen beweisend angesehen werden, da nach den Untersuchungen von E. Schmidt und Mitarbeitern[4]) am Buchenholz das Gewichtsverhältnis der einzelnen Polysaccharide konstant ist. Molekulargewichtsbestimmungen sind am Arabo-Galaktan nicht ausgeführt

[1]) Schorger u. Smith, Ind. engng. Chem. 8, 494 (1916).
[2]) L. E. Wise u. F. C. Peterson, Ind. engng. Chem. 22, 362 (1930).
[3]) Ind. engng. Chem. 25, 184 (1933).
[4]) A. a. O.

worden. Die Autoren geben als Mindestwert 1104 an, als Summe aus 6 Galaktosen und einer Arabinose.

Dieses Polysaccharid, das eines der wenigen genauer untersuchten Galaktane darstellt und das vermutlich als Reservesubstanz dient, wurde nach den in der Einleitung geschilderten Methoden untersucht, um die Molekülgröße und Gestalt zu bestimmen und die Frage nach der Polymolekularität bzw. molekularen Einheitlichkeit zu beantworten; ferner sollte versucht werden, zu entscheiden, ob es ein Gemisch darstellt oder, wie Wise und Peterson annehmen, ein echtes Arabo-Galaktan.

2. Gewinnung und Molekulargewichtsbestimmung von Arabo-Galaktan

Als Ausgangsmaterial diente mit Äther extrahiertes Holzmehl der heimischen Lärche. Die Isolierung des Polysaccharides erfolgte durch Schütteln mit Wasser bei Zimmertemperatur, Einengen der Lösung i. V. unter Stickstoff und Ausfällung in Methanol. Die Lösung zeigte neutrale Reaktion. Zur Reinigung wurde das schwach gelblich gefärbte Produkt kurz mit Chlordioxyd-Lösung behandelt und nochmals ausgefällt.

Der Durchschnittspolymerisationsgrad des unfraktionierten Produktes wurde durch osmotische Messungen in Wasser in verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Er beträgt, wie Tab. 32 zeigt, 222.

Tabelle 32

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
1,0	0,68	0,68		
2,5	1,80	0,72	35000	222
5,0	3,50	0,70		

In dem gemessenen Konzentrationsbereich gehorcht der osmotische Druck dem van't Hoffschen Gesetz, das Molekulargewicht ließ sich daher aus dem Mittel der drei Werte berechnen.

3. Polymeranaloge Umsetzungen am Arabo-Galaktan

Da die Galaktane zu den am leichtesten hydrolysierbaren Polysacchariden gehören, war es schwierig, polymeranaloge

Umsetzungen durchzuführen. Bei der Acetylierung mit Pyridin-Essigsäureanhydrid bei 60°, wie sie bei Stärke[1]) und Glykogen[2]) zum Ziel geführt hatten, wurde ein stark abgebautes Derivat gewonnen, wie die Zusammenstellung der osmotischen Messungen in Tab. 33 zeigt.

Tabelle 33

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan-Acetat (60°) in Aceton und Chloroform (Grundmolekulargewicht = 280)

Lösungsmittel	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
Aceton	1,0	1,10	1,10		
	2,5	2,85	1,14	22600	81
	5,0	5,07	1,02		
Chloroform	2,5	2,88	1,15		
	5,0	5,92	1,18	21000	75
	10	12,0	1,20		

Bei Zimmertemperatur verläuft die Umsetzung dagegen polymeranalog. Allerdings werden unter diesen Bedingungen nur etwa 2 Hydroxylgruppen pro Grundmolekül verestert. Der höhere Polymerisationsgrad des Acetates (20°) kann nicht auf Assoziationen beruhen, da in Chloroform und Aceton gleiche Werte erhalten werden (vgl. Tab. 34).

Tabelle 34

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan-Acetat (20°) in Aceton und Chloroform (Grundmolekulargewicht = 238)

Lösungsmittel	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
Aceton	1,0	0,52	0,52		
	2,5	1,29	0,52	47000	198
	5,0	2,50	0,50		
Chloroform	2,5	1,18	0,47		
	5,0	2,37	0,47	52000	218
	10	4,60	0,46		

[1]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **527**, 195 (1937).

[2]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. **530**, 1 (1937).

Auch bei den Acetaten treten keine Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz auf. Daß es sich bei der Acetylierung wirklich um eine polymeranaloge Umsetzung handelt, wurde noch dadurch bewiesen, daß es gelang, aus dem Acetat (20°) durch vorsichtige Verseifung unter Luftausschluß das Polysaccharid mit nahezu unverändertem Polymerisationsgrad zurück zu gewinnen (vgl. Tab. 35).

Tabelle 35

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan, aus Acetat (20°) durch Verseifung gewonnen, in Wasser

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
1,0	0,79	0,79	31000	197
2,5	2,03	0,81		

Bei der leichten Spaltbarkeit des Moleküls ist es nicht zu verwundern, daß das Nitrat, das durch Behandeln mit Phosphorsäure–Salpetersäure hergestellt wurde, stark abgebaut ist, wie die Messungen in Tab. 36 zeigen. Auch Stärke läßt sich beispielsweise nicht polymeranalog nitrieren[1]).

Tabelle 36

Osmotische Messungen an Arabo-Galaktan-Nitrat in Aceton. (Grundmolekulargewicht = 275)

c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew. (Mittel)	Polym.-Grad
1,0	1,19	1,19		
2,5	2,92	1,17	21000	80
5,0	5,78	1,15		

4. Bestimmung der K_m-Konstanten

Die Tatsache, daß die osmotischen Drucke dem van't Hoffschen Gesetz gehorchen, ferner die leichte Wasserlöslichkeit des Arabo-Galaktans ließen vermuten, daß es nicht

[1]) H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 819 (1936).

langgestreckt gebaut ist, sondern ähnlich wie Stärke und Glykogen eine verzweigte Struktur besitzt. Diese Annahme wurde bestätigt durch die in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführten Viscositätsmessungen. Die nach dem Staudingerschen Viscositätsgesetz berechneten K_m-Werte der unabgebauten Substanzen betragen etwa $0{,}30 \cdot 10^{-4}$, liegen also noch unterhalb der für Stärke erhaltenen Werte von $0{,}6—1{,}0 \cdot 10^{-4}$. Die abgebauten Produkte, Acetat (60°) und Nitrat, besitzen, ebenfalls in Übereinstimmung mit stark abgebauten Stärkederivaten[1]) höhere Konstanten, da der Verzweigungsgrad ein anderer ist (Tab. 37).

Tabelle 37

Viscositätsmessungen an Arabo-Galaktan und Derivaten

Substanz	Lösungsmittel	c in g/Liter	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.-Grad	$K_m \cdot 10^4$
Arabo-Galaktan	Wasser	5	1,033	0,0066	222	0,30
	„	10	1,065	0,0065	222	0,29
	6%-ige NaOH	5	1,036	0,0072	222	0,32
		10	1,070	0,0070	222	0,31
desgl. verseift	Wasser	5	1,031	0,0062	197	0,31
	„	10	1,063	0,0063	197	0,31
Acetat (60°)	Aceton	5	1,034	0,0068	78	0,87
	„	10	1,067	0,0067		
	Chloroform	5	1,041	0,0082	78	1,04
	„	10	1,081	0,0081		
Acetat (20°)	Aceton	5	1,028	0,0056	208	0,27
	„	10	1,056	0,0056		
	Chloroform	5	1,024	0,0048	208	0,24
	„	10	1,050	0,0050		
Nitrat	Aceton	5	1,040	0,0080	80	1,0
	„	10	1,082	0,0082		

5. Untersuchung des Arabo-Galaktans auf Einheitlichkeit

Die bisherigen Messungen zeigten, daß das Polysaccharid einen Durchschnittspolymerisationsgrad von 222 besitzt und stark verzweigt ist, sie gaben aber keine Auskunft darüber, ob es sich um ein einheitliches Produkt handelt oder ein Gemisch von Arabanen und Galaktanen. Diese Frage wurde so

[1]) Unveröffentl. Versuche von Verf.

zu lösen versucht, daß man einen Teil des Roh-Polysaccharides aus einer Lösung in 0,1 n-$CaCl_2$ durch stufenweise Zugabe von Methanol in einzelne Fraktionen unterteilte und deren Eigenschaften, insbesondere die Drehwerte, bestimmte. Fraktion I enthielt den größten Teil der Verunreinigungen und wurde nicht untersucht. Die übrigen Fraktionen wurden durch kurze Chlordioxydbehandlung gebleicht, durch Zentrifugieren der konzentrierten wäßrigen Lösungen von unlöslichen Verunreinigungen befreit und in Methanol ausgefällt. Von allen so gewonnenen Produkten bestimmte man die Drehwerte in Wasser in 2%-iger Lösung und die spezifischen Viskositäten, von den Fraktionen II, IV und V außerdem durch osmotische Messungen den Polymerisationsgrad. Die Fraktionen II und IV wurden ferner bei Zimmertemperatur acetyliert und die erhaltenen Acetate viscosimetrisch und osmotisch gemessen. Die Resultate sind in den Tab. 38 und 39 zusammengestellt.

Tabelle 38

Osmotische Messungen an fraktionierten Arabo-Galaktanen und Acetaten

Substanz	Lösungsmittel	c	$p \cdot 10^3$	$p/c \cdot 10^3$	Mol.-Gew.	Polym.-Grad
Arabo-Galaktan Fr. II	Wasser	2,5	1,43	0,57	42000	267
	„	5,0	3,05	0,61		
Acetat Fr. II	Aceton	1,0	0,40	0,40	62000	287
	„	2,5	0,95	0,38		
	„	5,0	1,98	$0,39_5$		
Arabo-Galaktan Fr. IV	Wasser	2,5	1,87	0,75	34500	219
	„	5,0	3,40	0,68		
Acetat Fr. IV	Aceton	1,0	0,46	0,46	52000	218
	„	2,5	1,18	0,47		
	„	5,0	2,50	0,50		
Arabo-Galaktan Fr. V	Wasser	1,0	0,90	0,90	28600	182
	„	2,5	2,10	0,84		
	„	5,0	4,25	0,85		

Aus den bei der Fraktionierung erhaltenen Daten (vgl. Tab. 7, S. 28) ergibt sich folgendes: 1. Die Drehwerte bleiben von Fraktion II bis Fraktion V konstant, es hat also keine Aufteilung in ein Araban und Galaktan stattgefunden. Falls nicht beide Polysaccharide genau die gleiche Löslichkeit be-

sitzen, liegt wirklich ein Hexosan-Pentosan vor. 2. Die Molekulargewichte der einzelnen Fraktionen sinken deutlich ab. Da die Extraktion unter äußerst schonenden Bedingungen erfolgte und wiederholte Extraktionen unter Variation der Lösungsdauer zu gleichen Produkten führen, ergibt sich, daß das Arabo-Galaktan polymolekular ist im Gegensatz zu den Xylanen. Bei der leichten Spaltbarkeit der Bindungen ist allerdings nicht auszuschließen, daß das ursprünglich einheitliche Produkt im Holz durch Einwirkung von Luftsauerstoff teilweise abgebaut worden ist. 3. Die Acetate von Fr. II und IV besitzen die gleichen Polymerisationsgrade wie die Ausgangspolysaccharide, die Umsetzungen sind also polymeranalog verlaufen. 4. Die K_m-Werte sämtlicher Produkte sind sehr niedrig. Für Arabo-Galaktane in Wasser berechnen sich Werte von $0{,}25 \cdot 10^{-4}$. Die Moleküle müssen also noch weit mehr verzweigt sein als die der Stärke. Kugelmoleküle liegen nicht vor, da, wie Tab. 39 zeigt, die η_{sp}/c-Werte proportional mit dem Molekulargewicht abnehmen.

Tabelle 39

Viscositätsmessungen an fraktionierten Arabo-Galaktanen und Acetaten

Substanz	Lösungsmittel	c	η_r	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	Polym.-Grad	$K_m \cdot 10^4$
Arabo-Galaktan Fr. II	Wasser	10	1,072	0,0072	267	0,27
	„	20	1,140	0,0070		
Arabo-Galaktan Fr. III	Wasser	10	1,061	0,0061	—	—
	„	20	1,123	0,0062		
Arabo-Galaktan Fr. IV	Wasser	10	1,054	0,0054	219	0,25
	„	20	1,108	0,0054		
Arabo-Galaktan Fr. V	Wasser	10	1,045	0,0045	182	0,25
	„	20	1,093	0,0046		
Acetat Fr. II	Aceton	5	1,034	0,0068	287	0,24
	„	10	1,067	0,0067		
	Chloroform	5	1,032	0,0064	287	0,22
	„	10	1,062	0,0062		
Acetat Fr. IV	Aceton	5	1,028	0,0056	218	0,26
	„	10	1,056	0,0056		
	Chloroform	5	1,024	0,0048	218	0,22
	„	10	1,050	0,0050		

Genaue Angaben über die Art der Verzweigung und über die Stellung, die Arabinosen und Galaktosen in den Molekülen einnehmen, wird man erst auf Grund genauer Endgruppenbestimmungen machen können.

III. Versuchsteil

1. Meßmethoden

a) Die osmotischen Messungen wurden in den von G. V. Schulz[1]) konstruierten Osmometern bei 27° ausgeführt. Als Membranen dienten bis zu Polymerisationsgraden von 200 herunter die Ultracellafilter „feinst" der Membranfiltergesellschaft Göttingen. Zur Messung von Substanzen kürzerer Kettenlänge wurden die Ultracellafilter „allerfeinst" mit einer Durchflußzeit von 20000 Minuten[2]) verwendet, deren Durchlässigkeit durch die Bestimmung der Steighöhe einer 0,1%-igen Lösung eines Stärkeacetates vom Polymerisationsgrad 50 geprüft worden war. Diese Kontrolle erwies sich als notwendig, da sich die Membranen in ihrer Porenweite weitgehend unterscheiden. Zur weiteren Prüfung auf Dichtigkeit wurden bei jeder Substanz in ein–zwei Konzentrationen 5 ccm der Osmometerflüssigkeit nach der Messung eingedampft und dadurch ihr Gehalt bestimmt.

b) Die Viscositätsmessungen wurden in Ostwald-Viscosimetern bei 20° ausgeführt. Die Durchlaufzeiten von $^1/_2$ ccm der Lösungsmittel lagen zwischen 110 und 150 Sekunden[3]). Es wurden Konzentrationen gewählt, bei denen die η_{rel}-Werte unterhalb von 1,2 lagen[4]). Zu den Messungen in Schweizers Reagens und Natronlauge wurden die von Staudinger und Mitarbeitern[5]) konstruierten Viscosimeter aus braunem Glas benutzt, die es gestatten, unter völligem Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht zu arbeiten.

---

[1]) Z. physik. Chem. Abt. A 176, 317 (1936).

[2]) Angabe der Membranfilterges.

[3]) Über die Abmessungen von Viscosimetern vgl. G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 43, 479 (1937).

[4]) Vgl. H. Staudinger, Buch S. 131.

[5]) H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3132 (1930).

2. Präparative Angaben

A. Xylane aus Stroh und Buchenholz und Derivate

Zur Herstellung von Xylan I aus Stroh wurden 100 g gewaschenes Weizenstroh 18 Tage mit 20 Liter einer 0,25%-igen Chlordioxydlösung unter Zusatz von 200 ccm Pyridin unter Ausschluß von Licht geschüttelt[1]), darauf 2 Tage mit fließendem Wasser gewaschen, mit Methanol behandelt und bei 30° i. V. getrocknet. Das so vorbehandelte Stroh wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht 2 Tage mit 2 Liter 6%-iger Natronlauge geschüttelt, anschließend durch Koliertücher in Methanol einfließen gelassen und mit Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das flockig ausgefallene Produkt wurde koliert, mit Methanol neutral gewaschen, stark abgepreßt und verrieben, mit Äther gewaschen und einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Erst nachdem die Hauptmenge des Äthers verdunstet war, erfolgte die endgültige Trocknung i. V. bei 30°. Bei Einhaltung dieser Arbeitsweise lassen sich die Polysaccharide in feinpulvriger, reaktionsfähiger Form gewinnen, ohne daß „Verhornungserscheinungen“[2]) zu beobachten sind.

Das so erhaltene Roh-Xylan (20 g) wurde unter Luftausschluß in 1 Liter 6%-iger Natronlauge gelöst und mit Methanol versetzt bis zur schwachen Trübung. Nach 24-stündigem Stehen bei 27° ließ sich der Niederschlag durch Zentrifugieren abtrennen und mit Methanol völlig entquellen (Fraktion I). Zur klaren Lösung setzte man erneut Methanol zu und trennte in der gleichen Weise weitere 4 Fraktionen ab. Die Fraktionen II und III wurden vereinigt, in 6%-iger Natronlauge gelöst und durch Eingießen in Methanol umgefällt. Die Weiterbehandlung erfolgte wie oben angegeben. Das so erhaltene Produkt wird in der Arbeit als Xylan I bezeichnet.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = -87°$ (1%-ig in 6%-iger NaOH); 45,68% C, 6,05% H, 0,7% OCH_3, entsprechend einer Methoxylgruppe auf 33 Xylosen[3]).

---

[1]) Chlordioxyd-Aufschluß nach dem Einstufenverfahren von E. Schmidt u. Mitarbeitern, a. a. O.

[2]) Vgl. z. B. F. Klages, Liebigs Ann. Chem. **512**, 190 (1934).

[3]) Die Analysen dieser Arbeit wurden von Herrn Dr. S. Kautz, Freiburg i. Br., ausgeführt.

Herstellung von unabgebautem Roh-Xylan aus Stroh

200 g gewaschenes Weizenstroh wurde 2 Tage unter Ausschluß von Licht und Sauerstoff mit 3 Liter 8%-iger Natronlauge geschüttelt, und die stark braun gefärbte Lösung durch Koliertücher in 8 Liter Methanol einfließen gelassen. Die Weiterbehandlung erfolgte wie beim Xylan I. Das Roh-Xylan ist ein gelbliches, leichtes Pulver.

Herstellung von Xylan A aus Buchenholz

200 g Buchenholzmehl wurden 1 Tag mit fließendem Wasser gewaschen, unter Stickstoff mehrmals mit 0,2%-iger Natronlauge behandelt, bis das Filtrat nur noch schwach gelblich gefärbt war. Auf das so vorbehandelte Holzmehl ließ man unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln 3 Liter 8%-ige Natronlauge unter Schütteln 2 Tage einwirken. Die Ausfällung in Methanol und Weiterbehandlung erfolgte wie oben angegeben. Das schwach grau gefärbte Rohprodukt wurde 1 Tag mit 0,2%-iger ClO_2-Lösung behandelt, durch Dekantieren vom geringfügigen wasserlöslichen Anteil getrennt und der Rückstand mit Methanol entquollen und gewaschen. Nach Umfällung aus 6%-iger NaOH erhielt man das Xylan als weißes Pulver.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = -87°$ (1%-ig in 6%-iger NaOH); 45,20% C, 6,40% H, 0,85% OCH_3 entsprechend einer Methoxylgruppe auf 27 Xylosen.

Zur Gewinnung von Xylan B aus Buchenholz unterzog man das mit 8%-iger Natronlauge extrahierte Holzmehl einer nochmaligen Laugenbehandlung, bei der nur noch geringfügige Mengen in Lösung gingen. Nach sorgfältigem Waschen mit verdünnter Essigsäure und Wasser wurde das Holzmehl mit 50 Liter einer 0,25%-igen ClO_2-Lösung und Pyridin 4 Wochen behandelt und, wie beim Stroh-Xylan I beschrieben, gewaschen und mit 8%-iger Natronlauge extrahiert. Das noch schwach gelblich gefärbte Xylan B ließ sich erst durch mehrtägige Behandlung mit ClO_2-Lösung und Umfällung aus Natronlauge als weißes Pulver gewinnen.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = -83°$ (1%-ig in 6%-iger NaOH); 45,61% C, 5,99% H, 1,69% OCH_3, entsprechend einer Methoxylgruppe auf 14 Xylosen.

Die Methylierung der Xylane erfolgte nach den Angaben von Bywater, Haworth, Hirst und Peat[1]) mit Ansätzen von 2,5 g. Das Xylan wurde in 10%-iger Kalilauge unter Stickstoff gelöst und durch Zufügen der berechneten Menge Ätzkali die Alkali-Konzentration auf 40% erhöht. Die Methylierung erfolgte bei 20° durch Zugabe von Dimethylsulfat in kleinen Portionen unter heftigem Rühren und ständigem Durchleiten von gereinigtem Stickstoff. Die starke Schaumentwicklung ließ sich durch wenige Tropfen Amylalkohol in erträglichen Grenzen halten. Zur Isolierung des Methyläthers wurde das Reaktionsgemisch nach Beendigung der Methylierung 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt, heiß filtriert, und der Filterrückstand mit kochendem Wasser gewaschen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Auflösen in Chloroform und Eingießen in Petroläther.

Fraktionierung von Methyl-Xylan II

Der Methyläther des Roh-Xylans aus Stroh, insgesamt 5 g, wurde in Chloroform gelöst und durch stufenweise Zugabe von Äther in 7 Fraktionen unterteilt (vgl. Tab. 25). Die Methyl-Xylane sind weiße, pulvrige Substanzen, die in Chloroform und kaltem Wasser löslich sind.

Methoxylgehalte: Methyl-Xylan I aus Stroh 32,13%; Methyl-Xylan II: 32,0%; Fr. II 32,1%, Fr. III 32,27%, Fr. IV 32,32%. Etwa $1^1/_2$ Hydroxylgruppen sind verätherт worden, das Grundmolekulargewicht beträgt 155.

Die Acetylierung von Methyl-Xylanen erfolgte durch Auflösen von je 1 g in 20 ccm Pyridin, Zugeben des gleichen Volumens Essigsäureanhydrid und Erwärmung auf 60°. Nach 24 Stunden wurde nach dem Abkühlen das Reaktionsprodukt durch Eingießen in Äther ausgefällt, nochmals in Chloroform gelöst und in Petroläther umgefällt. Die Methyl-Acetyl-Xylane sind weiße, pulvrige Substanzen, die sich leicht in Aceton, Chloroform und Dioxan lösen.

Analysen:

Methyl-Acetyl-Xylan I:	31,27%	OCH_3	8,04%	CH_3CO
„ „ „ Fr. II:	30,51%	„	8,15%	„
„ „ „ „ III:	30,09%	„	8,02%	„

[1]) J. chem. Soc. (London) **1937**, 1983.

Die Benzylierung der Xylane ging folgendermaßen vor sich: In einem Doppelhalskolben mit Rühraufsatz, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr wurden 2 g Xylan in 10%-iger Natronlauge gelöst, die Alkalikonzentration auf 30% erhöht durch Zugabe von Ätznatron und mit 60 ccm Benzylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter starkem Rühren und Durchleiten von Stickstoff 8 Stunden auf dem Dampfbad erhitzt, die Nacht über unter Stickstoff belassen und nach beendeter Reaktion in Methanol gegeben. Das überschüssige Benzylchlorid ließ sich durch Äther herauslösen. Nach kurzer Trocknung erfolgte anschließend die Acetylierung der freien Hydroxylgruppen, wie beim Methyl-Xylan angegeben.

Analysen:

Benzyl-Acetyl-Xylan II aus Stroh:

67,89% C 6,29% H 8,47% CH_3CO Grundmol.-Gew. 285.

Benzyl-Acetyl-Xylan A aus Buche:

68,00% C 6,21% H 8,59% CH_3CO Grundmol.-Gew. 285.

Benzyl-Acetyl-Xylan B aus Buche:

65,50% C 6,26% H 12,40% CH_3CO Grundmol.-Gew. 280.

Es berechnet sich daraus, daß $1^1/_2$ Hydroxylgruppen verätherт und $^1/_2$ verestert sind. Das Grundmolekulargewicht beträgt 285.

Die Fraktionierung der Benzyl-Acetyl-Xylane erfolgte durch tropfenweise Zugabe von Wasser bis zur Trübung zu 2%-igen Lösungen in Dioxan unter Schütteln. Von dem zähflüssigen Niederschlag wurde abdekantiert, in wenig Dioxan gelöst und durch Eingießen in Petroläther ausgefällt, getrocknet und gewogen. In gleicher Weise wurden aus der klaren Lösung durch weiteren Wasserzusatz die übrigen Fraktionen ausgefällt.

Analysen der Benzyl-Acetyl-Xylane A aus Buchenholz:

Fr. II:	68,05% C	6,27% H	8,74% CH_3CO	Grundmol.-Gew. 285
„ IV:	68,04% „	6,21% „	8,65% „	„ 285
„ V:	66,63% „	6,12% „	8,26% „	„ 280.

Die Acetylierung von Xylanen mit Pyridin–Essigsäureanhydrid[1]) und ebenfalls die Nitrierung mit Phosphorsäure–Salpetersäure[2]) lieferte unlösliche Derivate, die nicht weiter untersucht wurden.

Analysen:

Acetat 38,80% CH_3CO (ber. für Diacetat 40,90%)
Nitrat 11,31% N („ „ Dinitrat 12,6%).

B. Mannan aus Fichtenholz

Zur Gewinnung von Mannan wurden 150 g Fichtenholzmehl 24 Stunden in fließendem Wasser gewaschen und anschließend 4 Wochen mit 50 Liter 0,25%-iger Chlordioxydlösung und 500 ccm Pyridin behandelt. Aus dem gewaschenen Rückstand extrahierte man durch 15-stündiges Schütteln mit 3 Litern 8%-igerNatronlauge unter Luft- und Lichtausschluß die alkalilöslichen Polysaccharide und fällte durch Eingießen in 10 Liter Methanol aus. Die Isolierung erfolgte wie beim Xylan beschrieben. Die schwach gelblich gefärbte Roh-Substanz wurde nochmals 2 Tage mit ClO_2-Lösung behandelt und aus Natronlauge durch Eingießen in Methanol umgefällt. Zur Fraktionierung wurden 10 g der Substanz in 500 ccm 6%-iger Natronlauge unter Luftausschluß gelöst und mit Methanol versetzt bis zur bleibenden Trübung. Nach 24-stündigem Stehen bei 27° wurde vom Niederschlag abzentrifugiert und zur Lösung weiteres Methanol gegeben. Die auf diesem Wege erhaltenen Fraktionen wurden in Natronlauge gelöst und durch Eingießen in Methanol ausgefällt. Die OCH_3-Gehalte und Drehwerte der einzelnen Fraktionen sind in Tab. 29 bereits angegeben.

Charakteristische Daten der vereinigten Fraktionen V, VI und VII: $[\alpha]_D = -43°$ (1%-ig in 6%-iger NaOH), 44,25% C, 6,28% H, 2,31% OCH_3; entsprechend 1 OCH_3-Gruppe auf 8 Mannosereste.

Zur Herstellung von Benzoyl-Acetyl-Mannan wurde 1 g der vereinigten Fraktionen V, VI und VII in 200 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Verdrängung des Luftsauerstoffes durch gereinigten Stickstoff mit 20 g Ätz-

[1]) Vgl. H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

[2]) Vgl. H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2296 (1937); dort sind die Literaturangaben zusammengestellt.

natron versetzt. Die Zugabe von Benzoylchlorid erfolgte in kleinen Portionen unter dauerndem Schütteln und Eiskühlung. Das Ende der Reaktion zeigte sich daran, daß in einer filtrierten Probe mit Methanol keine Fällung mehr erfolgte. Der Ester wurde mit Wasser, Methanol und Äther sorgfältig gewaschen, kurz i. V. vom Äther befreit, in 30 ccm Pyridin gelöst und mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 24-stündigem Stehen ließ sich das Benzoyl-Acetyl-Mannan durch Eingießen in 1 Liter Eiswasser unter starkem Rühren in pulvriger Form ausfällen. Die weitere Reinigung erfolgte durch Eingießen der filtrierten 1%-igen Chloroformlösung in das 4-fache Volumen Petroläther.

Analysen:

62,12% C, 5,33% H. 1 mg Substanz verbraucht zur Verseifung 0,694 ccm n/100-NaOH; Grundmolekulargewicht 412.

B. Arabo-Galaktane aus Lärche und Derivate

Zur Gewinnung von Arabo-Galaktan wurden je 200 g Lärchenholzmehl mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen 2 Tage unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Licht mit 2 Liter destilliertem Wasser geschüttelt. Die filtrierte Lösung engte man i. V. bei 30° auf etwa den 5. Teil ein und fällte das wasserlösliche Polysaccharid durch Eingießen in die 5-fache Menge Methanol aus. Zugabe von 50 ccm 0,1 n $CaCl_2$-Lösung vervollständigte die Fällung. Nach Filtration und Behandlung mit Methanol und Äther resultiert ein gelbliches Pulver. Der zu osmotischen Messungen und zur Acetylierung verwendete Anteil wurde in wenig Wasser gelöst, von Verunreinigungen durch Zentrifugieren befreit und 3 Stunden mit verdünnter ClO_2-Lösung behandelt. Das durch Eingießen in Methanol gewonnene Produkt ist ein weißes leichtes Pulver.

Charakteristische Daten: $[\alpha]_D = 16{,}5°$ (2%-ig in Wasser) 44,11% C, 6,38% H; OCH_3 in nicht bestimmbaren Spuren, keine titrierbaren Säuregruppen.

Die Acetylierung erfolgte unter wechselnden Bedingungen. Zur Gewinnung von Acetat (20°) wurde 1 g Arabo-Galaktan in 20 ccm Pyridin unter Zusatz von 4 ccm Wasser gelöst, dann nach Zusatz von 20 ccm Essigsäureanhydrid 1 Tag

bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die Isolierung des Acetates erfolgte durch Eingießen in ein Gemisch aus Äther und Petroläther. Zur Umfällung wurde in wenig Chloroform gelöst und in Petroläther ausgefällt. Das Acetat ist ohne Quellung in Aceton und Chloroform löslich.

Charakteristische Daten: 47,21% C, 6,39% H, 33,44% CH_3CO; es kommen etwa 2 Acetylgruppen auf 1 Kettenglied; Grundmolekulargewicht 238.

Das Acetat (60°) wurde erhalten durch Ausführung der Acetylierung bei 60°. Die Aufarbeitung geschah in gleicher Weise wie bei Acetat (20°).

Charakteristische Daten: 49,62% C, 6,17% H, 43,92% CH_3CO; das Produkt ist vollständig acetyliert, das Grundmolekulargewicht beträgt 282.

Die Verseifung des Acetates (20°) wurde durch Behandlung von 1 g Acetat mit 50 ccm einer 0,5 n-Natriummethylatlösung durchgeführt[1]) unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff.

Die Nitrierung von Arabo-Galaktan erfolgte durch Behandlung von 0,5 g hochvakuumtrockner Substanz mit 50 ccm Nitriergemisch aus P_2O_5, kryst. H_3PO_4 und HNO_3 bei 0°, wie von Staudinger und Mohr[2]) für Cellulosen angegeben.

Analysen:

12,3% N Grundmol.-Gew. 275.

Die Fraktionierung des rohen Arabo-Galaktans ging in folgender Weise vor sich. 14 g Polysaccharid wurden in 150 ccm 0,1 n-$CaCl_2$-Lösung aufgelöst und unter Schütteln tropfenweise mit Methanol versetzt bis zur schwachen Trübung. Die Abtrennung des nach 24-stündigem Stehen bei 27° ausgefallenen Niederschlags erfolgte durch Dekantieren. Auf diesem Wege wurde die Substanz in 6 Fraktionen zerlegt, die, wie beim Arabo-Galaktan beschrieben, durch kurze ClO_2-Behandlung gereinigt wurden.

---

[1]) Vgl. H. Staudinger u. H. Eilers, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 819 (1936).

[2]) Genaue Vorschrift und Literaturangaben bei H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).

Analysen:

Fraktion	II:	44,20% C	6,32% H
„	IV:	44,42% „	6,21% „
„	V:	44,32% „	6,27% „

Die Fraktionen II und IV wurden, wie oben beschrieben, bei Zimmertemperatur acetyliert.

Charakteristische Daten:

Fr. II:	46,27% C	6,02% H	28,17% CH_3CO	Grundm.-Gew.:	216
„ IV:	48,54% „	6,17% „	33,95% „	„ „	238.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Staudinger, möchte ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und seine großzügige Förderung. Mein Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Reichsforschungsrat für Gewährung von Mitteln zur Durchführung der Arbeit.

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Zur Kenntnis der Dihydroresorcine

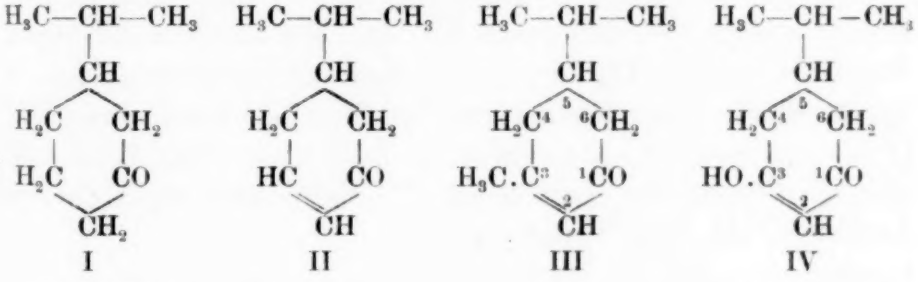
Von **A. Sonn** und **H. Schreiber**

(Eingegangen am 21. Dezember 1939)

In seiner Arbeit: „Über einige Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und analeptischen Eigenschaften bei Verbindungen, die nicht zur Campherreihe gehören", kam Wedekind[1]) zu dem Ergebnis, „daß analeptische Wirkungen von ringförmigen Monoketonen zu erwarten sind, wenn

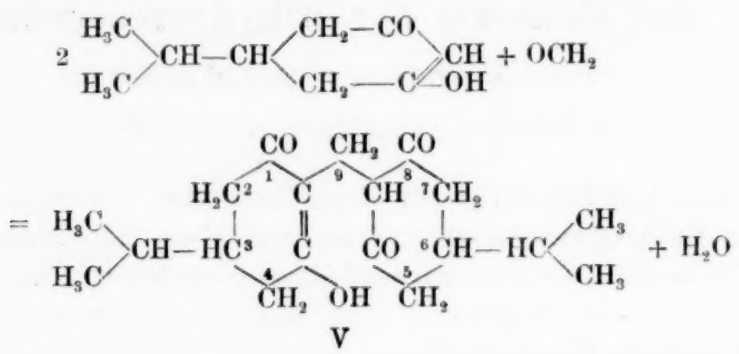
1. eine Isopropylgruppe vorhanden ist,
2. diese mit der Ketogruppe in Metastellung steht,
3. das Ringsystem sechsgliedrig ist".

Es wirkten wie Campher gesättigte und ungesättigte Ringketone, wie Tetrahydro- und Dihydro-carvon, Isopropyl-cyclohexanon (I) und Isopropyl-cyclohexenon (II), 3-Methyl-5-isopropyl-Δ-2-cyclohexenon (III). Auch im Isopropyl-dihydroresorcin (IV) befindet sich die Isopropylgruppe in Metastellung zur Ketogruppe. Für eine pharmakologische Untersuchung wurde aus Isopropyl-dihydroresorcin eine Reihe von Verbindungen dargestellt, in denen die freie Oxygruppe in Stellung 3 (vgl. IV) durch Kondensationsreaktionen zum Verschwinden gebracht war.



[1]) Z. angew. Chem. 38, 315 (1925).

Vor längerer Zeit hat Vorländer[1]) gezeigt, daß Dihydroresorcine sich außerordentlich leicht mit Aldehyden unter Austritt von Wasser vereinigen, und zwar im Verhältnis von 1 Mol Aldehyd: 2 Mol Dihydroresorcin. Es bilden sich Alkyliden-bis-hydroresorcine, die sich meist wie einbasische Säuren verhalten. Aus Isopropyl-dihydroresorcin und Formaldehyd entsteht so das Methylen-bis-isopropyl-dihydroresorcin:

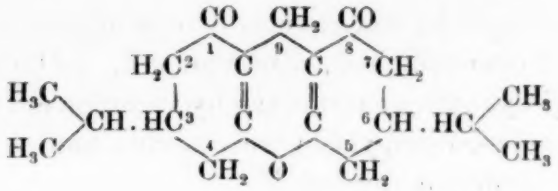


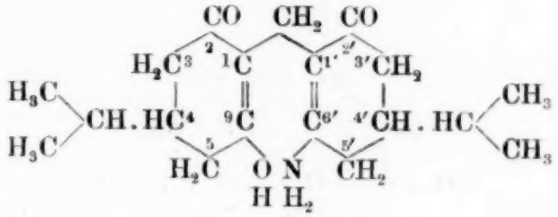
V

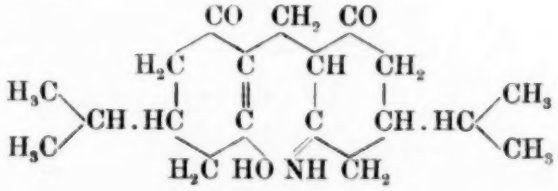
Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid wurde diese Methylenverbindung (V) in das 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (VI) übergeführt. Beim Erhitzen von Alkyliden- bis -dihydroresorcinen oder von Oktahydroxanthendionen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° erhielt Vorländer[1]) Dekahydro-acridindione. Verbindung VI lieferte unter diesen Bedingungen nur wenige gelbe, hochschmelzende Krystalle, die nicht weiter untersucht wurden. Zum Hydroacridinderivat gelangten wir dann bequem und mit guter Ausbeute auf folgende Weise. Das Oktahydroxanthendion (VI) wurde in einer Druckflasche mit einer gesättigten methylalkoholischen Ammoniaklösung übergossen und die entstehende Lösung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Die nach 1-tägigem Stehen aus der Lösung ausgefallenen Krystalle stellten die Amin(= imin)-Verbindung VII dar, die durch Aufspaltung der O-Brücke (vgl. VI) durch Ammoniak entstanden war. Durch kurzes Kochen mit Essigsäureanhydrid ging Verbindung VII in das Dekahydro-acridin-dion (VIII) über. Die alkoholisch-wäßrige Lösung der Verbindung VII fluoresciert nicht, die des Acridins VIII stark blaugrün.

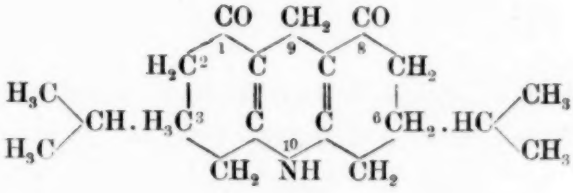
---

[1]) Liebigs Ann. Chem. **309**, 348 (1899).

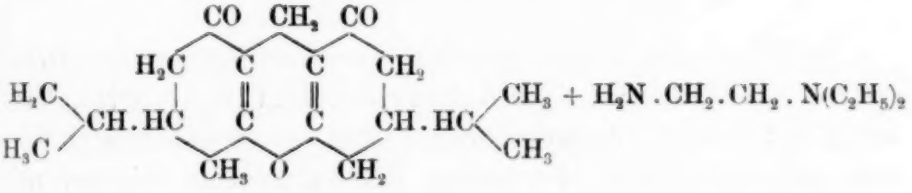
VI 

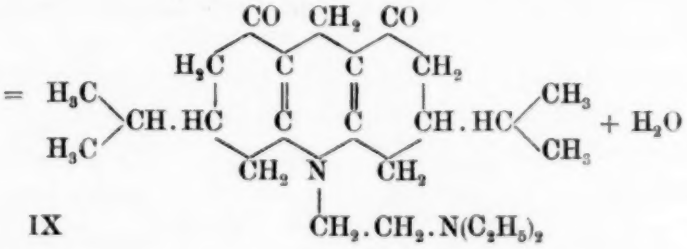
VII → 

VII ⇄ 

VIII → 

Das Hydroxanthen VI läßt sich durch kurzes Erhitzen mit asym. Diäthyläthylendiamin kondensieren:

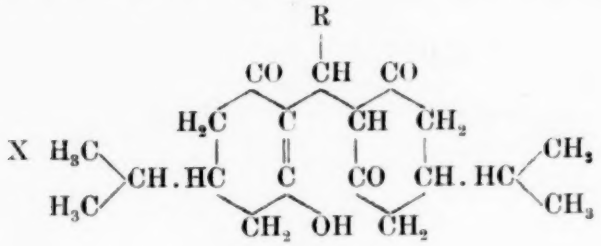


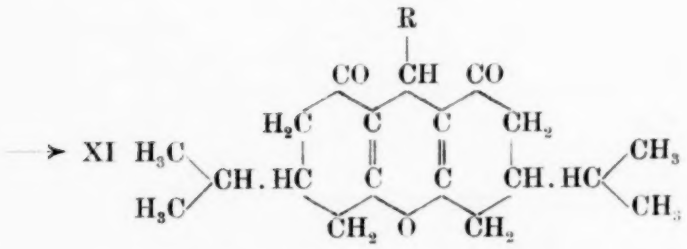


IX

In saurer Lösung wird dieses Amin beim Stehen allmählich hydrolysiert, und es scheidet sich Verbindung V aus.

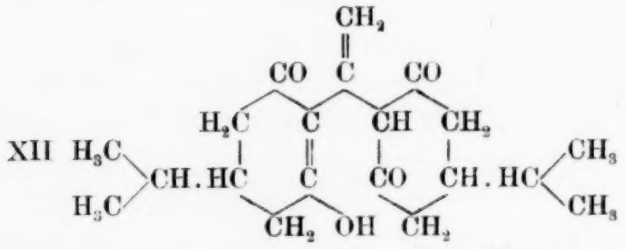
Aus Isopropyldihydroresorcin (IV) und folgenden Aldehyden: p- und m-Nitrobenzaldehyd, Zimtaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Helicin und β-Cyanpropionsäurealdehyd wurden die entsprechenden Alkyliden-bis-isopropyldihydroresorcine und die Oktahydroxanthen-Verbindungen dargestellt:





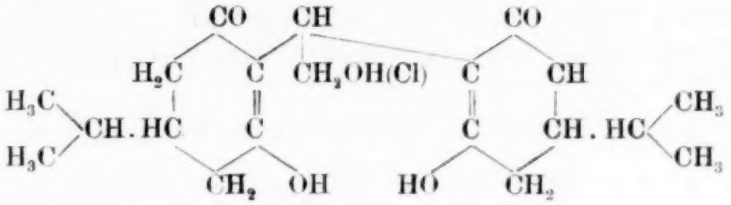
Xa und XIa: R = p-NO_2.C_6H_4—;
Xb und XIb: R = m-NO_2—C_6H_4—;
XIc: R = $C_6H_5CH:CH$—;
Xd und XId: R = p-HO.C_6H_4—;
XIe: R = o-$C_6H_7O(OCOCH_3)_4$.O.C_6H_4—;
XIf: R = NC.CH_2.CH_2—.

Bei der Kondensation des Dihydroresorcins[1]) mit Diäthylamino-acetaldehyd-hydrochlorid, ClH.$(C_2H_5)_2$N.CH_2.CHO, zum Alkyliden-bis-dihydroresorcin wurde ein stickstofffreies Produkt erhalten; unter Abspaltung von salzsaurem Diäthylamin bildete sich folgende Verbindung mit ungesättigter Seitenkette:

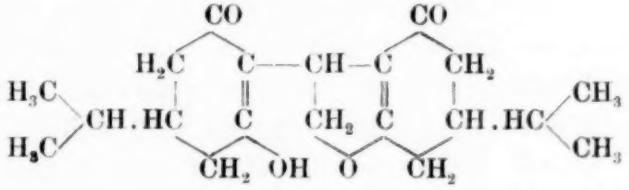


[1]) Vgl. Vorländer, Z. anal. Chem. 77, 241 (1929).

Die Kondensation des Dihydroresorcins mit Glykolaldehyd oder Chloracetaldehyd führte unter Abspaltung von 2 Mol Wasser bzw. 1 Mol Wasser + 1 Mol Chlorwasserstoff zu einem Hydro-cumaran-Derivat:

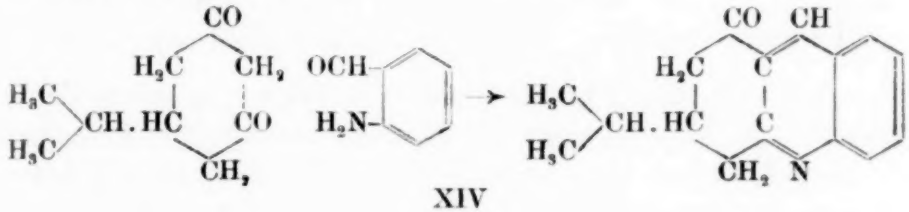


XIII →



Das Kondensationsprodukt besitzt noch eine Enolgruppe, so daß es in Natronlauge löslich ist; auch die heftige Reaktion mit Diazomethan beweist das Vorhandensein dieser sauren Gruppe.

Hydroresorcin und o-Aminobenzaldehyd reagieren miteinander unter Austritt von 2 Mol Wasser, und es entsteht ein Acridin-Derivat[1]):



XIV

Beschreibung der Versuche

Methylen-bis-isopropyl-dihydroresorcin (V)

Zu einer Lösung von 5 g Isopropyldihydroresorcin in wenig Methylalkohol gibt man tropfenweise Wasser bis zur bleibenden Trübung, erwärmt auf dem Wasserbad und setzt 6 ccm Formaldehydlösung (35%-ig) hinzu. Nach einigen Minuten fällt das Kondensationsprodukt zuerst milchig, dann krystallin aus. Ausbeute: 90% d. Th.

[1]) Vgl. Iyer u. Chakravarti, Journ. Indian Inst. Science Serie A 14, 157 (1932).

Das Methylen-bis-isopropyldihydroresorcin krystallisiert aus verd. Methylalkohol in feinen Nadeln, die bei 183 bis 184° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Essigester, etwas löslich in Benzol; von Sodalösung werden sie aufgenommen.

0,1776 g Subst.: 0,4630 g CO_2, 0,1422 g H_2O.

$C_{19}H_{28}O_4$ (320) Ber. C 71,20 H 8,81 Gef. C 71,19 H 8,96

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (VI)

4,5 g des Methylen-bis-isopropyldihydroresorcins werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Die mit etwas Methylalkohol versetzte Lösung läßt man dann langsam in eine Sodalösung eintropfen; das Xanthendion scheidet sich dabei als krümelige, schwach braune Masse aus. Man fällt aus Methylalkohol oder Aceton mit Wasser um.

Das Di-isopropyl-dioxo-oktahydroxanthen krystallisiert aus Methylalkohol in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 138—140°.

0,1930 g Subst.: 0,5337 g CO_2, 0,1515 g H_2O.

$C_{19}H_{26}O_3$ (302) Ber. C 75,44 H 8,67 Gef. C 75,42 H 8,78

2,2′-Dioxo-4,4′-di-isopropyl-6-oxy-6′-amino-dicyclohexyl-methan. Amin-(imin)-Verbindung (VII)

4 g Dioxo-oktahydroxanthen (VI) wurden in einer Selterflasche mit 25 ccm einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Methylalkohol übergossen. Nach eintägigem Stehen hatten sich aus der braungefärbten Lösung Krystalle (1,5 g) abgeschieden. Aus der Mutterlauge wurden mit Wasser noch 1,6 g Rohprodukt ausgefällt. Aus Methylalkohol krystallisiert die Imino-(enamin)-Verbindung in Nadeln, die zu dichten Büscheln vereinigt sind. Sie schmelzen bei 173—175°.

0,1370, 0,1982 g Subst.: 0,3582, 0,5176 g CO_2, 0,1130, 0,1644 g H_2O.

$C_{19}H_{29}O_3N$ (319) Ber. C 71,42 H 9,12
Gef. „ 71,31, 71,22 „ 9,23, 9,28

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-dekahydroacridin (VIII)

3 g Iminoverbindung (VII) wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt.

Nachdem Lösung eingetreten, schied sich sehr bald schlagartig das Hydroacridin in schönen gelben Krystallen ab (1,6 g). Die Verbindung ist in Aceton und Alkohol löslich, etwas in siedendem Wasser und in starker Salzsäure. Während die wäßrig-alkoholische Lösung der Iminoverbindung (VII) nicht fluoresciert, zeigt das Hydroacridin eine stark blaugrüne Fluorescenz. Aus Essigsäureanhydrid krystallisieren kurze Prismen, die nach vorheriger Sinterung von 287—290° schmelzen.

0,1614, 0,1694 g Subst.: 0,4484, 0,4686 g CO_2, 0,1364, 0,1370 g H_2O.

$C_{19}H_{27}O_2N$ (301) Ber. C 75,69 H 9,04
Gef. „ 75,77, 75,44 „ 9,46, 9,05

Versuche, das Dekahydroacridin mittels salpetriger Säure oder durch Silberoxyd zum Oktahydroacridinderivat zu oxydieren, führten nicht zu Verbindungen von eindeutiger Zusammensetzung. Bei der Oxydation von Verbindung VII oder VIII mit ammoniakalischer Silberoxydlösung in alkoholisch-wäßriger Lösung entsteht zwar ein Silberspiegel; es ist aber nicht das Oktahydroacridinderivat entstanden. Die beim Verdünnen mit Wasser gefällte gelbe Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt. Die alkoholische Lösung des Produktes fluoresciert grün.

3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-10-[β-diäthylaminoäthyl]-dekahydro-acridin (IX)

Eine Lösung von 3 g 3,6-Di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (VI) und 2 g asym. Diäthyläthylendiamin in 20 ccm Methylalkohol wird nach Zugabe von etwas entwässertem Natriumsulfat $^1/_4$ Stunde zum Sieden erhitzt. Man fügt dann soviel Wasser hinzu, bis sich das Natriumsulfat gelöst hat. Auf Zusatz von Natronlauge fällt die Aminoverbindung aus. Ausbeute: 4,5 g.

Die Verbindung krystallisiert man aus Essigester um; sie schmilzt unscharf von 176° ab. Sie ist leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure; ihre kolloidale Lösung in viel Wasser opalesciert und schäumt. Beim Stehen in saurer Lösung tritt Hydrolyse ein, und es fällt aus der erst klaren Lösung allmählich die Verbindung V aus.

14,0 mg Subst.: 1,4 ccm 1,047 n/10-HCl.

$C_{25}H_{40}O_2N_2$ (400) Ber. N 7,0 Gef. N 7,05

p-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (Xa)

6 g Isopropyldihydroresorcin und 3,2 g p-Nitrobenzaldehyd werden mit 40 ccm Methanol bis zur vollständigen Lösung schwach erwärmt. Im Laufe von einigen Tagen scheiden sich Krystalle ab, die aus ziemlich viel Alkohol in derben Kryställchen erhalten werden. Schmp. 182—183°.

69,6, 60,4, 80,8 mg Subst.: 3,2, 2,8, 3,8 ccm n/20-H_2SO_4

$C_{25}H_{31}O_6N$ (441) Ber. N 3,18 Gef. N 3,23, 3,25, 3,30

9-p-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XIa)

Man erhitzt 5 g Benzalverbindung mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückfluß und gießt hierauf die Lösung in Sodalösung (4,5 g Ausbeute). Aus Alkohol Prismen vom Schmp. 184—186°.

0,1094 g Subst.: 0,2852 g CO_2, 0,0686 g H_2O.

$C_{25}C_{29}O_5N$ (423) Ber. C 70,88 H 6,91 Gef. C 71,1 H 7,0

m-Nitrobenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (Xb)

Weiße Krystalle vom Schmp. 153—154°.

0,1594 g Subst.: 0,3981 g CO_2, 0,0992 g H_2O. — 0,1236 g Subst.: 3,7 ccm N_2 (17°, 752 mm).

$C_{25}H_{31}O_6N$ (441)	Ber.	C 67,95	H 7,02	N 3,18
	Gef.	„ 68,11	„ 6,96	„ 3,37

9-m-Nitrophenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XIb)

Aus der Benzalverbindung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Aus Methanol krystallisiert, Schmp. 148—150°.

35,5 mg Subst.: 1,6 ccm 1,047-n/20-HCl.

$C_{25}H_{29}O_5N$ (423) Ber. N 3,3 Gef. N 3,1

Cinnamyliden-bis-[di-isopropyl-dihydroresorcin] (XIc)

Eine Lösung von 3 g Isopropyldihydroresorcin und 1,2 g Zimtaldehyd in Methanol wurde einige Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der beim Abkühlen abgeschiedenen

hellbraunen halbfesten Masse ließen sich durch Behandlung mit Äther weiße Krystalle isolieren (2,9 g). Schmp. 163—164°.

0,1218 g Subst.: 0,3435 g CO_2, 0,0868 g H_2O.

$C_{27}H_{34}O_4$ (422) Ber. C 76,78 H 8,06 Gef. C 76,91 H 7,98

p-Oxybenzal-bis-[isopropyl-dihydroresorcin] (Xd)

Zu einer Lösung von 3 g Isopropylhydroresorcin und 1,4 g p-Oxybenzaldehyd in 10 ccm Alkohol fügt man 15 ccm Wasser hinzu. Nach einiger Zeit macht sich eine Trübung bemerkbar, und allmählich scheidet sich ein Öl aus, das beim Stehen krystallin erstarrt. 3,5 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol lag der Schmp. bei 123—125°.

0,0371 g Subst.: 0,0986 g CO_2, 0,0249 g H_2O.

$C_{25}H_{32}O_5$ (412) Ber. C 72,8 H 7,7 Gef. C 72,5 H 7,5

9-p-Oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XId)

10 g p-Oxybenzal-bis-isopropyl-dihydroresorcin (Xd) erhitzt man mit 25 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad, gießt in Sodalösung und filtriert das ausgeschiedene Acetylprodukt des 9-p-Oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthens ab. Schmp. der Acetylverbindung 132°.

$C_{27}H_{32}O_5$ (436) Ber. C 74,3 H 7,34 Gef. C 74,7 H 7,5

Zur Verseifung der Acetylgruppe werden 12 g Rohacetat in 80 ccm Alkohol nach Zusatz von 2 ccm starker Salzsäure 3 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Verbindung XId schmilzt, aus abs. Alkhol krystallisiert, bei 189—190°.

9-[Tetracetyl-β-glucosido]-o-oxyphenyl-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-oktahydroxanthen (XIe)

5 g Helicin — [dargestellt nach Vorschriften von Piria[1]) und Schiff[2]) durch Oxydation von Salicin mit Salpetersäure; Schmp. 175—178°] — wurden mit 6,1-Isopropyldihydroresorcin in 20 ccm Alkohol 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Da das Kondensationsprodukt nicht zum Krystallisieren zu

[1]) Liebigs Ann. Chem. **56**, 64 (1845).
[2]) Liebigs Ann. Chem. **154**, 19 (1870).

bringen war, wurde es ohne weitere Reinigung mit Essigsäureanhydrid in der Hitze behandelt. Beim Eintropfen in eine Sodalösung fiel ein amorpher Niederschlag aus. Die Ausbeute betrug 13 g.

Die Tetracetyl-glucosido-o-oxyphenyl-xanthen-Verbindung (XIe) ist leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Schmp. 105—106°. Zur Analyse wurde sie mehrmals aus Methylalkohol mit Wasser umgefällt.

0,1607 g Subst.: 0,3822 CO_2, 0,1020 g H_2O.

$C_{39}H_{48}O_{13}$ (724) Ber. C 64,61 H 6,68 Gef. C 64,86 H 7,1

9-[β-Cyanäthyl]-3,6-di-isopropyl-1,8-dioxo-xanthen (XIf)

Eine Mischung von 4,4 g Isopropyldihydroresorcin, 2 g β-Cyanpropionacetal [$NC.CH_2.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$ [1]] vom Sdp. 118 bis 120°/26 mm, 5 ccm Alkohol und 1 ccm Eisessig wird 3 Stunden am Rückfluß auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Kondensationsprodukt zunächst milchig ab, wird aber nach kurzer Zeit fest. 3,7 g. Aus Aceton mit Wasser umgefällt, schmolz es unscharf von 133—137°. Um den Ringschluß zum Xanthen-Derivat zu bewirken, wurden 2,5 g dieses Kondensationsprodukts mit 5 ccm Essigsäureanhydrid 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit Aceton und etwas Wasser und gießt in eine Sodalösung, wobei eine krümelige Masse ausfällt (2,2 g).

Aus verd. Alkohol krystallisiert die Xanthen-Verbindung in schönen Nadeln vom Schmp. 153—155°.

0,1510 g Subst.: 0,4118 g CO_2, 0,1142 g H_2O.

$C_{22}H_{29}O_3N$ (355) Ber. C 74,32 H 8,23 Gef. C 74,38 H 8,46

Vinyliden-bis-di-isopropylhydroresorcin (XII)

Eine Lösung von 3 g salzsaurem Diäthylamino-acetaldehyd-di-äthylacetat [$(C_2H_5)_2N.CH_2.CH(OCH_5)_2,HCl$] und 4,6 g Isopropylresorcin in 20 ccm Methylalkohol erwärmte man einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach dem Abdestillieren des

[1]) Wohl, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 1923 (1901); **39**, 1952 (1906).

Lösungsmittels blieb eine braune harzige Masse zurück, die allmählich fest wurde. Aus verd. Aceton krystallisierten schöne Nadeln, die bei 110° schmolzen.

Das Vinyliden-bis-di-isopropyldihydroresorcin löst sich in Natronlauge.

0,2302, 0,1763 g Subst.: 0,6120, 0,4693 g CO_2, 0,1786, 0,1356 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O_4$ (332)	Ber.	C 72,24	H 8,5
	Gef.	„ 72,50, 72,60	„ 8,68, 8,61

Glykolal-bis-(di-isopropyl-dihydroresorcin)-anhydrid = Hydrocumaran-Verbindung (XIII)

Zu 5 g Isopropyldihydroresorcin in wenig Methylalkohol gibt man 1 g Glykolaldehyd[1]) in 10 ccm Wasser. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Stehen allmählich ein Öl aus, das in Äther aufgenommen wird. Den Rückstand nach dem Abdunsten des Äthers löst man in wenig Alkohol, fügt Wasser bis zur Trübung hinzu und erwärmt auf dem Wasserbad. Es fallen gelbliche Krystalle aus, die sich gut aus Methylalkohol umkrystallisieren lassen. Die farblosen kleinen Blättchen schmelzen bei 208—210°. Die Verbindung ist in Natronlauge löslich und fällt auf Zusatz von Säure wieder aus. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid veränderte sie nicht.

Die Kondensation des Isopropyldihydroresorcins mit Chloracetaldehyd lieferte die gleiche Verbindung. Zur Spaltung des Acetals wurden dem Reaktionsgemisch von 3 g Isopropyldihydroresorcin und 2 g Chloracetal 10 ccm Eisessig zugesetzt. Schmp. 206—209°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Kondensationsprodukte lag bei 207—209°.

0,1650 g Subst.: 0,4381 g CO_2, 0,1290 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O_4$ (332)	Ber.	C 72,3	H 8,45	Gef.	C 72,4	H 8,75

1-Oxo-3-isopropyl-1,2,3,4-tetrahydro-acridin (XIV)

Eine Lösung von 1 g o-Aminobenzaldehyd und 2,7 g Isopropyldihydroresorcin in 20 ccm Methylalkohol erwärmt man nach Zusatz von 2 g Ätzkali in 5 ccm Wasser einige Stunden

[1]) Hermann O. L. Fischer u. Taube, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1707 (1927); Hermann O. L. Fischer u. Feldmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 865 (1929).

auf dem Wasserbad. Die rotbraune Lösung gibt, auf Eis gegossen, eine milchige Emulsion. Man säuert mit Salzsäure an, filtriert und macht wieder alkalisch. Erst nach längerem Stehen läßt sich das ausgeschiedene gelbe, amorphe Produkt filtrieren. Aus verd. Alkohol erhält man büschelförmige Nadeln oder Blättchen, die jedoch keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen. Es wurde daher das Pikrat, das bei 193—194° schmolz, hergestellt und analysiert.

0,1770 g Subst.: 0,3672 g CO_2, 0,0700 g H_2O.

$C_{16}H_{17}ON.C_6H_2(NO_2)_3.OH$ (468)

Ber. C 56,40 H 4,36 Gef. C 56,58 H 4,43

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Zur Stereochemie innerkomplexer Kupfersalze

Von **P. Pfeiffer** und **H. Krebs**

(Eingegangen am 2. Januar 1939)

In den innerkomplexen Kupfersalzen hat das Kupferatom im allgemeinen die Koordinationszahl 4. Es sei hier nur an die zahlreichen Kupferverbindungen der α- und β-Aminsäuren, an die Kupfersalze der o-Oxyaldimine, o-Oxyketimine und o-Oxyazokörper, ferner an das Biuretkupfer erinnert. Während wir nun über die Konstitution all dieser Verbindungen völlig orientiert sind, bedarf die Frage nach ihrer Konfiguration noch einer eingehenden Untersuchung.

In den Verbindungen mit 4-zähligen Zentralatomen können die 4 Liganden entweder tetraedrisch oder aber plan angeordnet sein.

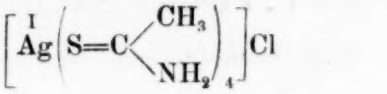
Tetraedrische Konfiguration haben wir vor allem bei Verbindungen Ca_4 der Elemente der beiden kleinen Perioden des Elementensystems, also bei den Elementen, die sich um den Kohlenstoff gruppieren:

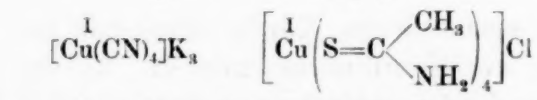
Be	B	C	N	O	—
Mg	Al	Si	P	S	Cl

Daß die Kohlenstoffverbindungen Ca_4 tetraedrische Konfiguration besitzen ist ja allbekannt. Ebenso wissen wir, daß die einzelnen Quarzmodifikationen und die zahllosen Silikate tetraedrisch aufgebaut sind. Beim Stickstoff brauchen wir nur an die Aminoxyde und die Ammoniumsalze zu erinnern, beim Phosphor, Schwefel und Chlor an die Phosphate, Sulfate und Perchlorate. Von tetraedrisch gebauten Borverbindungen seien hier die Doppelfluoride $[BF_4]Me$ und die Böesekenschen Borkomplexe erwähnt, von Berylliumverbindungen das Tetrahydrat $[Be(OH_2)_4]SO_4$. Die tetraedrisch

gebauten Komplexe (AlO_4) und (MgO_4) finden wir in den Alumnosilikaten bzw. in den magnesiumhaltigen Spinellen[1]. Die tetraedrischen Lagerungen sind entweder durch optische Aktivierung geeigneter Verbindungen oder durch Aufnahme von Röntgenspektren bewiesen worden.

Mit Hilfe der letzteren Methode konnte neuerdings gezeigt werden, daß die Schwermetalle Silber und Kupfer dann die Liganden tetraedrisch um sich lagern, wenn sie einwertig sind. Untersucht wurden die folgenden Verbindungen[2]:





Die plane Konfiguration scheint typisch für die Komplexsalze zweiwertiger Schwermetalle zu sein. Am eingehendsten ist bisher die Konfiguration der komplexen Platin-(II)-Verbindungen untersucht worden. Sie sind, wie die älteren Arbeiten von A. Werner und A. Grünberg und die neueren Untersuchungen englischer Forscher zeigen, stets plan gebaut. Das gleiche gilt für die entsprechenden Verbindungen des Palladiums und Nickels und für die folgenden Komplexsalze des zweiwertigen Silbers und zweiwertigen Kupfers[2],

die auf röntgenographischem Wege aufgeklärt worden sind[2]. Im übrigen wissen wir über die Konfiguration der innern Komplexsalze des zweiwertigen Kupfers noch nichts mit Sicherheit.

Die vorliegende Arbeit bezweckt auf rein chemischem Wege, durch den Nachweis bestimmter Isomerieerscheinungen,

---

[1] In den Chlorophyllen und den magnesiumhaltigen Porphyrinen ist die Lagerung der 4 Liganden um das Magnesiumatom zwangsläufig eine plane.

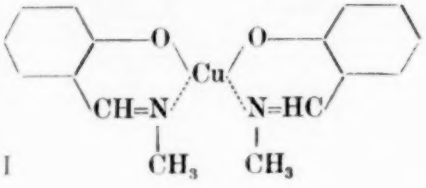
[2] E. G. Cox, J. chem. Soc. (London) **1936**, 775.

einen Beitrag zur Konfigurationsbestimmung innerkomplexer Kupfersalze zu geben. Falls es gelingt, cis-trans-isomere Kupferverbindungen aufzufinden, so ist ihre plane Konfiguration sichergestellt; können aber geeignete Komplexsalze der Reihe in optisch-aktive Formen zerlegt werden, so müssen wir auf tetraedrische Konfiguration schließen.

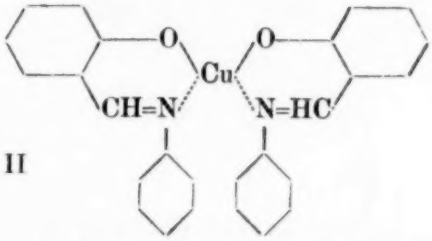
Versuche zur Darstellung cis-trans-isomerer Kupfersalze

Zum Nachweis relativ stabiler cis-trans-isomerer Kupfersalze gingen wir stets so vor, daß wir die Verbindungen nach verschiedenen Methoden synthetisierten und dann die Rohprodukte sorgfältig durchfraktionierten.

Als erste Verbindung untersuchten wir Salicylaldehydmethylimin-kupfer (I). Wir stellten das Salz einerseits direkt aus Salicylaldehyd, Methylamin und Kupferacetat, andererseits aus Salicylaldehydkupfer und Methylamin dar und



I



II

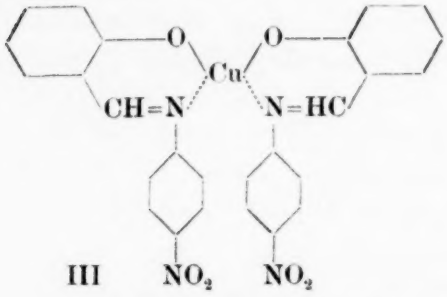
krystallisierten die Rohprodukte sorgfältig aus Propylalkohol oder aus Chloroform um, wobei wir jedesmal eine Reihe von Fraktionen erhielten. Die Fraktionen aus Propylalkohol bildeten im allgemeinen lange Nadeln, die unter dem Polarisationsmikroskop deutlichen Pleochroismus von grün nach gelb bis braun, hohe Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigten. Mit bloßem Auge sahen die Krystalle grün oder braun und manchmal fast schwarz aus. Eine einzige Fraktion enthielt dünne, durchsichtige Blättchen, die aber den gleichen Pleochroismus wie die nadelförmigen Krystalle hatten. Es handelte sich bei allen Fraktionen um die gleiche Verbindung, deren Krystalle nur verschiedene Ausbildungsformen (Trachten) besaßen. Die aus Chloroform erhaltenen Krystalle waren mit diesen in jeder Beziehung identisch. Wahrscheinlich gehören die Krystalle dem rhombischen System an.

Sämtliche Fraktionen des Komplexsalzes zeigten die gleiche grüne Verreibungsfarbe und schmolzen ausnahmslos einzeln und im Gemisch bei der gleichen Temperatur von 158°.

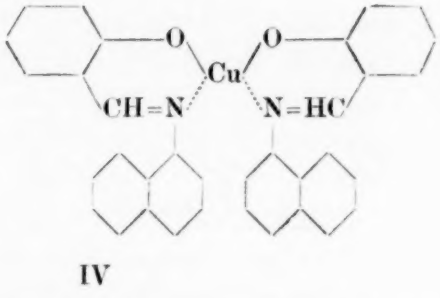
Der Methyliminkörper läßt sich also nicht in isomeren Formen erhalten, die einigermaßen stabil sind.

Für den Anilkörper II gilt das gleiche. Er wurde auf verschiedenen Wegen dargestellt; dann wurden die Rohprodukte so aus Aceton umkrystallisiert, daß jedesmal 7 Fraktionen entstanden. Es schieden sich stets fast schwarze, metallisch glänzende, rhombische Tafeln aus, die an dünnen Stellen rotstichig braun durchschimmerten. Der Schmelzpunkt lag bei 234—236°.

Diesen beiden Komplexsalzen schließen sich noch die Verbindungen III und IV an, die aber nicht eingehender untersucht wurden.



III

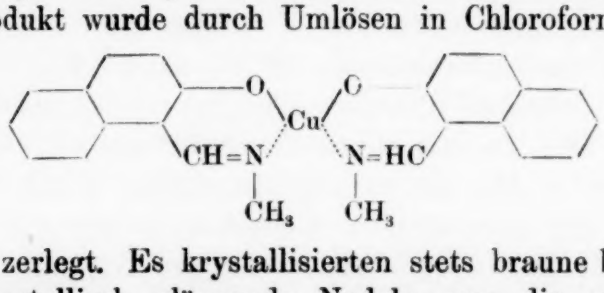


IV

Der Nitroanilkörper bildet dunkelbraune Krystalle mit teilweise blauem Oberflächenglanz, die bei 309° u. Zers. schmelzen und einen durchaus einheitlichen Eindruck machen. Der α-Naphthyliminkörper ist ein braunes Krystallpulver vom Schmp. 241,5°.

Einer genaueren Untersuchung wurde aber wieder das β-Oxy-α-naphtaldehyd-methylimin-kupfer V unterworfen. Das Rohprodukt wurde durch Umlösen in Chloroform in acht

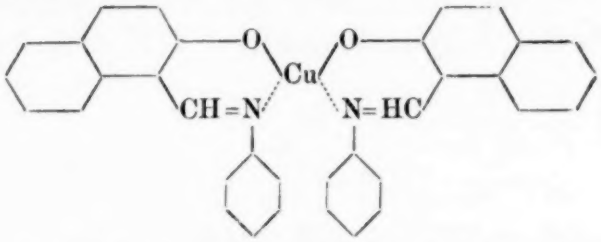
V



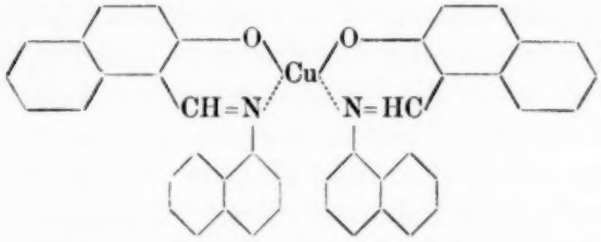
Fraktionen zerlegt. Es krystallisierten stets braune bis braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln aus, die unter dem Polarisationsmikroskop deutlichen Pleochronismus von olivgrün

nach rotbraun erkennen ließen und gerade Auslöschung besaßen. Beim Fraktionieren der Verbindung aus Pyridin + Toluol wurde das gleiche Resultat erhalten; isomere Formen traten auch hier nicht auf. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 235°.

Ebenso negativ verlief das Aufsuchen von Isomeren beim Anilkörper VI. Er krystallisiert in rot-braunen bis schwarzen, metallisch glänzenden Nadeln, die einen durchaus einheitlichen Eindruck machen und bei 238—239° schmelzen. Die Fraktionierung geschah aus Aceton und aus Dioxan.

VI 

Als letzten Körper dieser Reihe haben wir noch den Naphthyliminkörper VII dargestellt. Er bildet aus Aceton

VII 

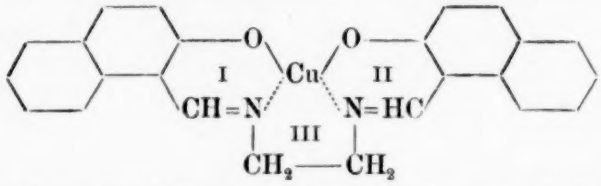
ungelöst ein mikrokrystallines, braun-schwarzes Pulver vom Schmp. 269—270°, welches eine so geringe Tendenz zur Krystallisation besitzt, daß Fraktionierungen keinen Zweck hatten.

Während so alle Versuche gescheitert sind, in unserer Komplexsalzreihe cis-trans-isomere Formen aufzufinden, die so stabil sind, daß sie sich unverändert umkrystallisieren lassen, haben Pfeiffer und Glaser[1]) vor kurzem die interessante Beobachtung gemacht, daß das Oxynaphthaldehyd-methyliminkupfer außer in den oben beschriebenen dunkelbraunen, metallisch glänzenden Nadeln, die beim Verreiben ein braunes Pulver gaben, unter bestimmten Bedingungen auch in langen grünen Nadeln krystallisieren kann, die auch im pulvrisierten Zustand grün sind. Diese grünen Krystalle gehen schon beim

[1]) J. prakt. Chem. [2] **153**, 265 (1939).

Erhitzen auf 140°, unter Methylalkohol sogar bereits bei gewöhnlicher Temperatur, in die braune Verbindung über, sie stellen also eine recht labile Modifikation des Methyliminkörpers dar, zumal ihre Lösungen mit denen der braunen Form identisch sind.

Es läßt sich also nicht mit Sicherheit entscheiden, ob wir hier das gesuchte cis-trans-isomere Paar vor uns haben, oder ob es sich um einen Fall von Dimorphie handelt. Ist das erstere der Fall, so werden wir der braunen Verbindung die cis-, der grünen Verbindung die trans-Konfiguration geben müssen, da der Äthylendiiminkörper VIII, der, bedingt durch

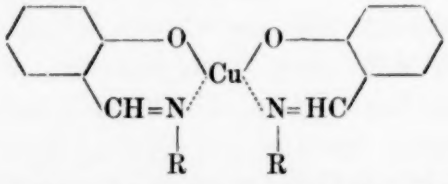
VIII 

den Nebenvalenzring III, zwangsweise eine cis-Verbindung ist, in seiner Farbe ganz dem braunen Methyliminkörper entspricht. Eine röntgenographische Untersuchung der beiden Isomeren wird wohl eine Klärung des Problems herbeiführen [1]).

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Methyliminkörper I. Bei einem einzigen Versuch, der sich aber nicht reproduzieren ließ, gelang es Pfeiffer und Glaser eine zweite labile Form der Verbindung zu isolieren, die im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen Verbindung, die im pulvrisierten Zustand grün ist, beim Verreiben ein braunes Pulver gibt. Diese braune Form ist im trocknen Zustand unbegrenzt haltbar, geht aber unter Chloroform in wenigen Tagen in die grüne Form über.

Versuche zur Darstellung optisch-aktiver Kupfersalze

Die Komplexsalze des Typus

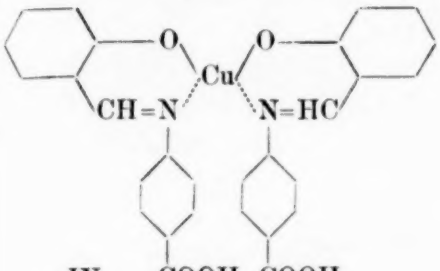


besitzen bei Annahme eines tetraedrischen Baus keine Symmetrieebene, sie müssen also unter dieser Voraussetzung in

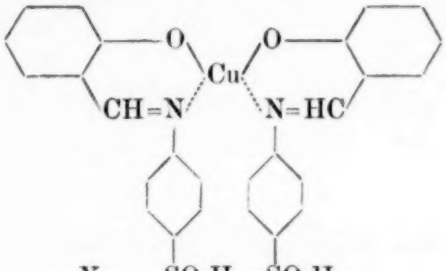
[1]) Diese Untersuchung ist im Gang.

optisch aktiven Formen existieren. Zur Durchführung von Aktivierungsversuchen ist es nun unbedingt erforderlich, daß wir in die Komplexmoleküle saure oder basische Reste einführen, um so Salze mit optisch aktiven Basen bzw. optisch aktiven Säuren darstellen zu können.

Wir begannen mit der Untersuchung der Säure IX, die



IX



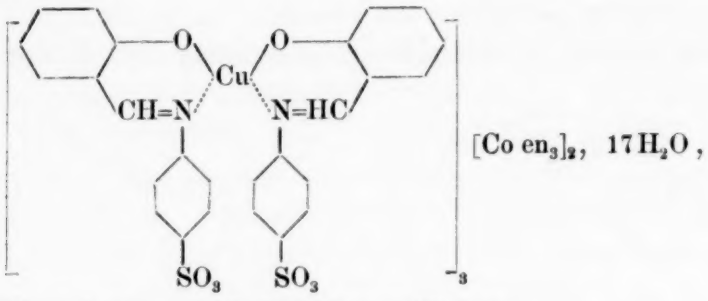
X

nur in Form ihrer Salze zu erhalten ist. Das Natriumsalz bildet ein braun-schwarzes Krystallpulver, das Bariumsalz einen oliv-braunen Niederschlag und das Kupfersalz ein intensiv grünes, krystallinisches Pulver, das 5 Moleküle Pyridin enthält und nach Abgabe des Pyridins graugrün gefärbt ist. Leider sind die Salze der Reihe so wenig beständig, daß sich mit ihnen keine Spaltungsversuche durchführen ließen.

Die Salze der Sulfonsäure X zeichnen sich durch erheblich größere Beständigkeit aus, sie eignen sich also weit besser als die Salze der Säure IX zu Spaltungsversuchen. Das Natriumsalz dieser Säure tritt in zwei Formen auf, in braunstichig-roten Blättchen und in dunkelbraunen Nädelchen, die sich im wasserhaltigen wie im wasserfreien Zustand — ganz charakteristisch durch ihre Löslichkeit in Glykol und Glycerin unterscheiden. Das dunkelbraune Salz ist weit löslicher als das braunstichigrote. Auch beim Bariumsalz konnten zwei Formen isoliert werden, ein braunstichig-rotes und ein braunschwarzes bis olivschwarzes Salz, die sich wiederum charakteristisch durch ihre Löslichkeitsverhältnisse unterscheiden. Ob es sich hier um cis-trans-Isomerie handelt oder um einen Fall von Dimorphismus läßt sich nicht entscheiden.

Zur Durchführung von Spaltungsversuchen setzten wir das Bariumsalz zunächst mit den Sulfaten von Strychnin, Brucin, Cinchonin und Nikotin um. Wir konnten aber nur harzartige Substanzen isolieren, die für die weitere Untersuchung ganz

ungeeignet waren. Nun nahmen wir als aktive Komponente das schon häufig zu Spaltungsversuchen verwandte sehr stabile d-Triäthylendiamin-kobalti-sulfat und erhielten so das Komplexsalz:



$[Co\ en_3]_2$, $17\,H_2O$,

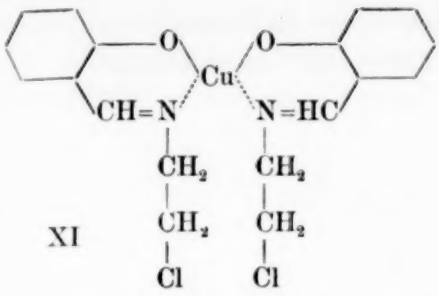
das in oliv-schwarzen Nadeln krystallisiert.

Es wurde bei seiner Darstellung dafür gesorgt, daß zunächst nur zwei Drittel der theoretischen Menge auskrystallisierten (Probe a), der Rest aber erst später zur Ausscheidung kam. Die Probe a, welche in bezug auf das positive Ion völlig aktiv war, in bezug auf das negative Ion aber partiell aktiv sein mußte, falls überhaupt Spaltung eingetreten war, wurde nun in 50%-igem Methylalkohol, in welchem sie sich bei schwachem Erwärmen löste, optisch vermessen. Beim Vergleich der gefundenen äquivalenten Drehungen mit denen des d-Triäthylendiamin-kobalti-sulfats im gleichen Medium stellte es sich heraus, das innerhalb der Versuchsfehler[1]) völlige Übereinstimmung herrschte, daß insbesondere die Cottonkurven beider Salze fast zusammenfielen.

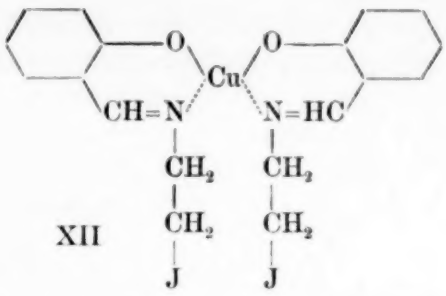
Damit ist der Beweis erbracht, daß eine Aktivierung des Kupferkomplexes nicht erfolgt war.

Wir versuchten nun Kupferkomplexsalze herzustellen, die basische Reste enthielten, um bei ihnen Spaltungsversuche mit optisch aktiven Säuren durchzuführen. Zu diesem Zwecke synthetisierten wir zunächst die beiden halogenhaltigen Komplexsalze XI und XII, von denen das erstere moosgrüne Nadeln vom Schmp. 168°, das letztere dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 143—144° bildet. Alle Versuche aber, in diesen beiden Salzen die Halogenatome durch den Dimethylaminrest zu ersetzen, schlugen fehl.

[1]) Es mußte in sehr verdünnten Lösungen gearbeitet werden.

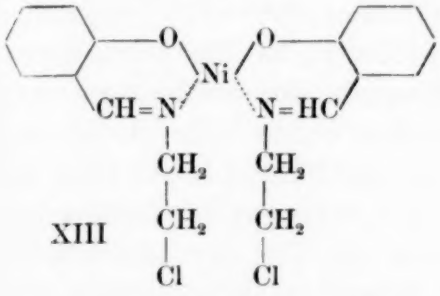


XI

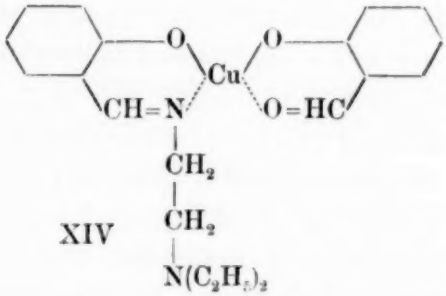


XII

Die entsprechende Nickelverbindung XIII ließ sich ebenfalls leicht erhalten; sie krystallisiert in grünen Nädelchen vom Schmp. 175—177°.



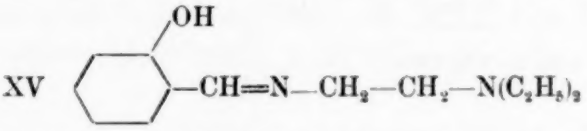
XIII



XIV

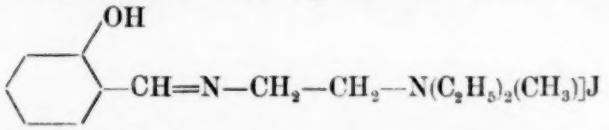
Wir hofften jetzt dadurch unser Ziel zu erreichen, daß wir Salicylaldehyd-kupfer mit unsymmetrischem Diäthyl-äthylendiamin kondensierten; doch zeigte die Analyse der intensiv grünen Blättchen vom Schmp. 142°, daß sich nur die Monoverbindung XIV gebildet hatte, die sich in keiner Weise mit einem zweiten Molekül des Diamins vereinigen ließ.

Nun schlugen wir folgenden Weg ein. Wir kondensierten Salicylaldehyd mit unsymmetrischem Diäthyl-äthylendiamin zur Schiffschen Base XV und behandelten diese mit Jodmethyl.



XV

Es entstand so in guter Ausbeute das quaternäre Ammoniumsalz XVI (gelbe Nadeln vom Schmp. 148—149°), welches mit

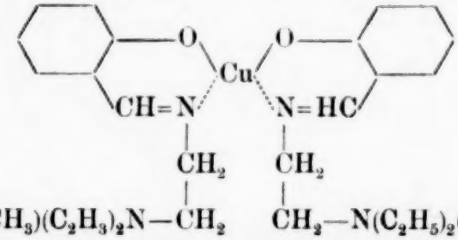


XVI

Kupferacetat und Natriumacetat das gesuchte Komplexsalz XVII gab, das in schönen, langen, grünen Nadeln krystallisiert,

die — je nach der Schnelligkeit des Erhitzens — unter stürmischer Gasentwicklung bei 210—220° schmelzen.

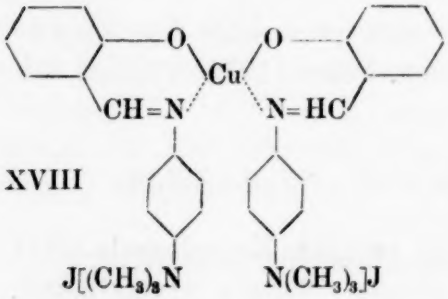
XVII



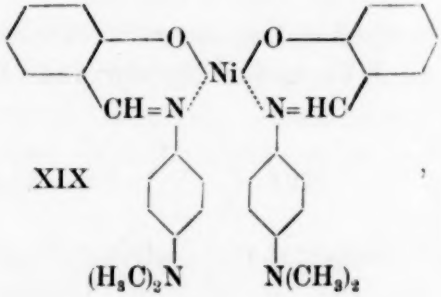
Das Salz wird schon durch heißes Wasser und siedende wasserhaltige Lösungsmittel weitgehend zersetzt. Viel stabiler ist das in grünen Nadeln vom Schmp. 240—245° krystallisierende α-Brom-π-camphersulfonat der Reihe, das leicht durch Umsatz des Jodids mit dem Silbersalz der Sulfonsäure entsteht. Für unsere Aktivierungsversuche wurde beim Umsatz der stöchiometrischen Mengen von Jodid und Silbersalz nur etwa die Hälfte der berechneten Komplexsalzmenge aus der Lösung zur Abscheidung gebracht; dann wurde ein Teil der auskrystallisierten Salzmenge so aus wenig Wasser umkrystallisiert, daß wiederum nur die Hälfte des Salzes zur Abscheidung kam. Von der so erhaltenen Salzprobe wurden bei den Wellenlängen 630, 572 und 557 mμ die Äquivalentrotationen bestimmt und mit denen des bromcamphersulfonsauren Silbers verglichen. Zwischen den Drehungswerten beider Salze herrschte innerhalb der Versuchsfehler eine so weitgehende Übereinstimmung, daß von einer Aktivierung des positiven Kupferkomplexes nicht die Rede sein konnte.

Erwähnt seien noch die beiden folgenden Komplexsalze XVIII und XIX, die mit den bisher besprochenen Verbindungen nahe verwandt sind, aber nicht weiter untersucht wurden.

XVIII



XIX



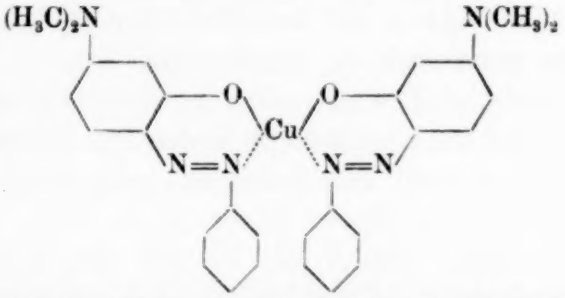
Wir gingen nun zur Darstellung der Kupferkomplexsalze von o-Oxyazokörpern über. Sehr leicht zugänglich ist die Verbindung XX, die dunkel-violettbraune, feine Krystalle

XX

bildet. Ihre Lösungen waren leider so dunkelfarbig, daß optische Messungen nicht gut durchführbar waren.

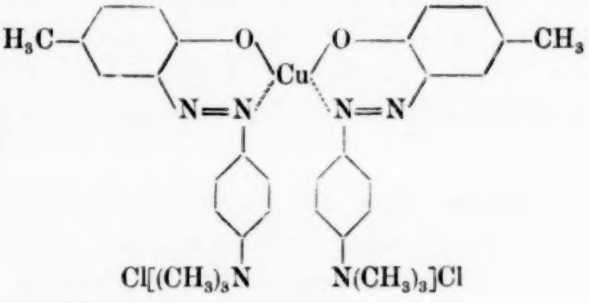
Die Verbindung XXI (dunkel-stahlblaue Kryställchen) brachte uns ebenfalls unserem Ziel nicht näher, da sie weder mit Jodmethyl, noch mit Dimethylsulfat reagierte.

XXI

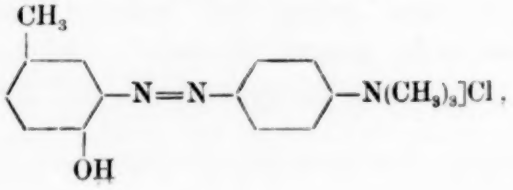


Nun synthetisierten wir das Komplexsalz XXII, indem wir zunächst das quaternäre Ammoniumsalz XXIII darstellten (gut ausgebildete, orangefarbene Blättchen) und dieses mit

XXII



XXIII



Kupferhydroxyd umsetzten. Das Komplexsalz ist rotbraun bis braunschwarz gefärbt und gibt mit α-brom-π-campher-sulfonsaurem Silber das entsprechende, fein krystallinische, dunkelbraune Bromcamphersulfonat. Es wurde dafür gesorgt, daß bei diesem Umsatz nur etwa die Hälfte des Komplex-salzes auskrystallisierte. Bei der optischen Untersuchung der so erhaltenen Salzprobe wurden keine Anzeichen für die Aktivität des Kupferkomplexes gefunden, wobei aber bemerkt werden muß, daß in recht starker Verdünnung gearbeitet werden mußte, so daß die Drehwerte an der Grenze der Meßbarkeit lagen. Beim Vorliegen eines aktiven Kupfer-komplexes hätten aber, nach allen unseren Erfahrungen auf komplexchemischem Gebiet, weit größere Drehungswerte auf-treten müssen. Es haben sich also weder die komplexen Kupfersalze der Azomethin-, noch die der Azoreihe in optisch aktive Formen zerlegen lassen. Aus diesem negativen Ausfall unserer Versuche müssen wir unbedingt den Schluß ziehen, daß die von uns untersuchten Kupfersalze keine einigermaßen stabile tetraedrische Konfiguration besitzen können. Da nun optisch-aktive Schwermetallkomplexsalze im allgemeinen sehr beständig sind, so liegt die Annahme nahe, daß die Kupfer-komplexsalze mit 4-zähligem Zentralatom nicht tetraedrisch, sondern plan gebaut sind, wie es für das Kupfersalz der Pyridin-α-carbonsäure ja auf röntgenographischem Wege be-wiesen worden ist[1]).

Daß stets dann, wenn asymmetrische C-Atome in die Komplexsalze eingebaut werden, durch diese eine mehr oder weniger starke Abweichung von der planen Konfiguration hervorgerufen wird, wurde vor kurzem aus dem Auftreten anomaler Rotationsdispersion, des sogenannten Cottoneffektes, geschlossen.

Streng bewiesen wäre die plane Konfiguration für unsere innerkomplexen Kupfersalze natürlich dann, wenn es gelingen würde, wohldefinierte cis-trans-isomere Formen aufzufinden. Da aber nach dem ersten Teil unserer Untersuchung die cis-trans-Isomerie in diesem Gebiete — wenn sie überhaupt existiert — nur wenig ausgeprägt ist und dann von Dimor-

[1]) Vgl. S. 78.

phismus kaum unterschieden werden kann, so sind endgültige Ergebnisse nur durch Dipolmessungen und durch Aufnahme von Röntgendiagrammen zu erwarten.

Versuchsteil

A. Verbindungen der Salicylaldehydreihe

1. Salicylaldehyd-methylimin-kupfer

Diese Verbindung ist zuerst von M. Délepine[1]) beschrieben worden. P. Pfeiffer und H. Glaser[2]) gaben später eine bequeme Darstellung der Verbindung an. Nach ihnen bildet die Verbindung (aus Alkohol) seidenglänzende, grüne Nädelchen vom Schmp. 158°. In einem einzigen Fall erhielten sie die Verbindung in braunen Blättchen, die sich unter Chloroform in einigen Tagen in die grünen Nadeln verwandelten; die Darstellung der braunen Form ließ sich aber nicht reproduzieren. Die Verreibungsfarbe der braunen Form ist oliv-braun, die der grünen Form grün.

Um eventuell eine stabile isomere Form der grünen Verbindung zu erhalten, haben wir das Salz nach verschiedenen Verfahren dargestellt und das Rohprodukt jedesmal einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen.

Darstellung der Verbindung direkt aus den drei Komponenten

Angewandt: 3,7 g Salicylaldehyd, 3,0 g Kupferacetat, 40 ccm einer 2,5%-igen alkoholischen Lösung von Methylamin. Das Gemisch wurde bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das Komplexsalz schied sich allmählich in einer Ausbeute von 4,7 g (96% d. Th.) in schönen, grünen Nädelchen ab. Aus dem Filtrat wurden im Laufe eines Monats einige schöne, schwarze, metallisch glänzende Krystalle erhalten, an denen mit der Lupe holoedrische rhombische Pyramiden mit einer oder zwei Endflächen zu erkennen waren. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten sie nadelig-splittrigen Bruch, hohe Doppelbrechung, gerade Auslöschung und deutlichen Pleochroismus von grün nach gelb bis braun[3]).

[1]) Bull. Soc. chim. France [III] **21**, 944 (1899).
[2]) J. prakt. Chem. [2] **153**, 270 (1939).
[3]) Die krystallographischen Daten verdanken wir Herrn Dr. Schmitt vom Mineralogischen Institut der Universität Bonn, dem auch an dieser Stelle bestens für sein großes Entgegenkommen gedankt sei.

2 g der rohen, grünen Verbindung wurden in Propylalkohol gelöst und durch jeweiliges Abdampfen eines Teiles des Lösungsmittels in 9 Fraktionen aufgeteilt. Die 9. Fraktion bildete einen stark verunreinigten, grünschwarzen Rückstand (erhalten durch vollständiges Eindampfen), mit dem nichts anzufangen war.

Die Fraktionen 1—6 und 8 bestanden aus gut ausgebildeten und manchmal bis 3 cm langen Nadeln, die je nach der Dicke grün oder braun und manchmal fast schwarz aussahen. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten sie nadeligen Bruch, gerade Auslöschung und deutlichen Pleochroismus, von der gleichen Art wie ihn die aus der Mutterlauge des Rohprodukts erhaltenen Krystalle besaßen. Sie waren optisch zweiachsig; wahrscheinlich handelte es sich um rhombische, nach der c-Achse gestreckte Prismen.

Die Fraktion 7 bestand aus kleinen, dünnen, rechteckigen, grünen Blättchen, die unter dem Polarisationsmikroskop nadelig-splittrigen Bruch, gerade Auslöschung und den für die vorliegende Verbindung charakteristischer Pleochroismus zeigten. Hier war die Prismenfläche besonders gut ausgebildet.

Darstellung der Verbindung aus Salicylaldehyd-kupfer und Methylamin

Eine Aufschlämmung von 3 g Salicylaldehyd-kupfer in 50 ccm Alkohol wurde mit einem Überschuß von Methylamin versetzt und auf dem Wasserbad erhitzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, fein verrieben, mit dem Filtrat wieder vereinigt und mit weiterem Methylamin erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohprodukt abfiltriert und mit Alkohol gewaschen.

Aus dem Filtrat des Rohprodukts wurden beim Eindampfen 2 Krystallfraktionen und 1 Trockenrückstand erhalten, der kupferfrei war. Die beiden Krystallfraktionen bestanden aus feinen, grünen Nadeln, die mit den weiter oben beschriebenen vollständig identisch waren.

Das Rohprodukt wurde diesmal aus Chloroform in 4 Fraktionen und einen Trockenrückstand zerlegt. Die Fraktionen 1 und 4 und der Rückstand bestanden aus grünen bis braunen Nadeln, wie sie weiter oben beschrieben worden sind. Die 2. und 3. Fraktion waren metallisch glänzende, tafelige, rhombische, holoedrische Prismen mit Endflächenpaar; sie waren nach der a- und c-Achse gestreckt; dadurch waren die Basis-

flächen besonders ausgeprägt, während die Prismenflächen nur klein waren. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigten die Krystalle symmetrische Auslöschung und den gleichen Pleochroismus wie die übrigen Krystalle.

Aus dieser Untersuchung folgt, daß sich keine isomeren Formen des Komplexsalzes darstellen lassen, die beim Umkrystallisieren stabil sind. Alle von uns erhaltenen Fraktionen, die sich in der Tracht oft stark unterscheiden, sind krystallographisch identisch und zeigen den gleichen Pleochroismus. Dazu kommt, daß bei allen Fraktionen die Verreibungsfarbe stets grün ist und daß die Schmelzpunkte und Mischschmelzpunkte (158°) stets völlig übereinstimmen.

2. Salicylaldehydanil-kupfer

Die Verbindung ist zuerst von H. Schiff[1]) beschrieben worden.

Darstellung der Verbindung direkt aus den Komponenten

Eine Lösung von 2 g Kupferacetat und 3,7 g Anilin in 45 ccm Alkohol wurden mit 2,44 g Salicylaldehyd versetzt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Es hatten sich dann in einer Ausbeute von 3,7 g (80% d. Th.) schwarze, metallisch glänzende Blättchen abgeschieden. Die Mutterlauge gab beim Einengen nur harzige Anteile.

1,5 g des Rohproduktes wurden aus Aceton umkrystallisiert und 7 Fraktionen erhalten. Sie bildeten stets fast schwarze, metallisch glänzende, rhombische Tafeln, die an dünnen Stellen rotstichig-braun durchschimmerten. Irgendein Unterschied im Aussehen der Krystalle war bei den einzelnen Fraktionen nicht zu erkennen.

Darstellung der Verbindung aus Salicylaldehyd-kupfer und Anilin

3,0 g Salicylaldehyd-kupfer wurden mit überschüssigem Anilin zu einem Brei verrieben; nach einiger Zeit wurde das gebildete Wasser im Ölbad bei 110° abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit Äther ausgekocht. Das rohe Komplexsalz hinterblieb so als braunes,

[1]) Liebigs Ann. Chem. **150**, 197 (1869).

fein krystallines Pulver, das mit Aceton in 7 Fraktionen zerlegt wurde. Es wurden jedesmal die weiter oben beschriebenen, metallisch glänzenden, rhombischen Krystalle erhalten. Daneben aber schied sich in der dritten Fraktion in sehr geringer Menge ein fein krystallines, grünes Pulver ab. Bei einem neuen Ansatz, bei dem von 40 g Salicylaldehyd-kupfer ausgegangen wurde, konnten insgesamt 20 mg der grünen Verbindung isoliert werden. Die Analyse ergab das Atomverhältnis Cu : N = 1,13 : 1. Es lag also keine isomere Form des braunen Komplexsalzes vor.

3. Salicylaldehyd-α-naphthylimin-kupfer

Man verreibt Salicylaldehyd-kupfer gut mit einem Überschuß von α-Naphthylamin und erhitzt das Gemisch so lange, bis die zunächst entstehende Schmelze wieder erstarrt ist. Dann verreibt man das Reaktionsprodukt möglichst fein, rührt es mit Xylol an, erhitzt es im Ölbad $^1/_2$ Stunde auf 140° und wiederholt dieses Verfahren mehrfach. Nachdem man nun das rohe Komplexsalz zur Entfernung von überschüssigem Naphthylamin mit Äther digeriert hat, krystallisiert man den Rückstand 2-mal aus einem Gemisch von Aceton und Chloroform um. Braunes Krystallpulver vom Schmp. 241,5°. Mit rotbrauner Farbe leicht löslich in Chloroform; löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton und Amylalkohol. Fraktionierungsversuche scheiterten an der geringen Krystallisationstendenz des Salzes.

11,418 mg Subst.: 1,583 mg CuO. — 7,243 mg Subst.: 0,287 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 11,43 N 5,04 Gef. Cu 11,08 N 4,81

4. Salicylaldehyd-4-nitroanil-kupfer

Man kocht eine Mischung von 0,15 g p-Nitranilin, 0,15 g Salicylaldehyd-kupfer und 15 ccm Propylalkohol etwa 4 Stunden lang, filtriert den krystallinen, braunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Methylalkohol. Aus Pyridin umkrystallisiert: Dunkelbraune Krystalle mit teilweise blauem Oberflächenglanz. Mit tief dunkelgrüner Farbe leicht löslich in Dioxan. Das Salz ist pyridinhaltig. Die pyridinfreie Verbindung schmilzt scharf bei 309° u. Zers.

Lufttrockne Substanz:

45,612 mg Subst. verloren bei 140° bis zur Gewichtskonstanz 6,644 mg Pyridin.

Ber. für 1 Pyridin 12,65% Pyridin; Gef. 14,57

Pyridinfreie Substanz:

7,319 mg Subst.: 1,095 mg CuO. — 4,239 mg Subst.: 0,374 ccm N (22°, 757 mm)

$C_{26}H_{18}O_6N_4Cu$ Ber. Cu 11,65 N 10,26 Gef. Cu 11,96 N 10,17

5. Salze der Kupfer-salicylaldehyd-anil-4-carbonsäure

Kupfersalz

Man kocht 0,6 g Salicylaldhyd-kupfer und 0,55 g p-Aminobenzoesäure 1 Stunde lang mit 10 ccm Pyridin. Es bildet sich ein intensiv grüner, schön krystalliner Niederschlag, der abfiltriert, mit Pyridin ausgewaschen und im Exsiccator über Pyridin getrocknet wird. Das Salz löst sich mit grüner Farbe in Pyridin, ist aber in den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Wasser, Methyl- und Äthylalkohol zersetzen es in der Siedehitze. Die Verbindung enthält 5 Mol Pyridin, die an der Luft allmählich abgegeben werden. Das pyridinfreie Salz ist grau-grün gefärbt.

136,76 mg Subst. gaben bei 180° 54,64 mg Pyridin ab. — 26,573 mg Subst.: 4,057 mg Cu. — 5,520 mg Subst.: 0,445 ccm N (17°, 752,5 mm).

$C_{26}H_{18}O_6N_2Cu_2, 5C_5H_5N$ Ber. Cu 12,71 N 9,80 Pyridin 39,42
Gef. „ 12,20 „ 9,40 „ 39,95

Cu : N = 2,0 : 7

Natriumsalz

Man verreibt 1 g Salicylaldehyd-kupfer und 1,1 g p-aminobenzoesaures Natrium miteinander, kocht 1 Stunde lang mit 20 ccm Alkohol, filtriert heiß, zerreibt den Rückstand, kocht ihn erneut 1 Stunde lang mit dem Filtrat und filtriert nach dem Erkalten das Natriumsalz ab. Aus wäßrigem Pyridin krystallisiert das Salz in guter Ausbeute als braun-schwarzes Krystallpulver, welches 9 Mol Wasser, aber kein Pyridin enthält.

Die Verbindung ist unter langsamer Zersetzung leicht löslich in Wasser; die Lösungsfarbe ist olivbraun. Wasserfreies Pyridin löst die Verbindung nicht. Die gesättigte Lösung

des Salzes in wasserhaltigem Pyridin scheidet nach einigen Tagen in geringer Menge eine grüne Substanz ab, die sich aus Pyridin umkrystallisieren läßt. Es liegt hier das oben beschriebene pyridinhaltige Kupfersalz der Komplexsäure vor.

7,497 mg pyridinfreies Salz: 1,961 mg CuO.

Ber. Cu 21,01 Gef. Cu 20,90

Lufttrocknes Natriumsalz:

181,83 mg Subst. gaben bei 140° einen Gewichtsverlust von 40,374 mg.

$C_{28}H_{18}O_6N_2CuNa_2, 9H_2O$ Ber. H_2O 21,60 Gef. H_2O 22,21

Wasserfreies Natriumsalz:

56,132 mg Subst.: 5,913 mg Cu, 14,814 mg Na_2SO_4.

$C_{28}H_{18}O_6N_2CuNa_2$ Ber. Cu 10,82 Na 7,83 Gef. Cu 10,54 Na 8,55

Bariumsalz

Man schlämmt das fein zerriebene Gemisch von 0,15 g Salicylaldehyd-kupfer und 0,2 g p-aminobenzoesaurem Barium in 7 ccm Alkohol auf, kocht 2 Stunden lang, filtriert den Niederschlag ab, pulverisiert ihn erneut, vereinigt ihn mit dem Filtrat und kocht das Ganze noch einmal 2 Stunden lang. Dann filtriert man den fein krystallinen, olivbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol. Das Salz läßt sich nicht umkrystallisieren. Mit Wasser tritt weitgehende Zersetzung ein, mit wäßrigem Pyridin bildet sich zum Teil das Kupfersalz der Komplexsäure. Zur Analyse Trocknen bis zur Gewichtskonstanz bei 140°.

39,210 mg Subst.: 3,814 mg Cu, 13,722 mg $BaSO_4$.

$C_{28}H_{18}O_6N_2CuBa$ Ber. Cu 9,36 Ba 20,23 Gef. Cu 9,62 Ba 20,60

Wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit konnten mit dem Natrium- und Bariumsalz keine optischen Spaltungsversuche durchgeführt werden.

6. Salze der Kupfer-salicylaldehyd-anil-4-sulfonsäure

Natriumsalz I (braunstichig-rotes Salz)

Man verreibt 0,6 g Salicylaldehyd-kupfer und 0,7 g sulfanilsaures Natrium miteinander, kocht das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang mit 15 ccm Alkohol, filtriert den Niederschlag ab, verreibt ihn fein, vereinigt ihn wieder mit dem Filtrat und kocht das

Ganze noch einmal 1 Stunde lang. Nach dem Erkalten filtriert man das krystalline, braune Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Alkohol und trocknet es an der Luft.

Zur Reinigung schlämmt man das Rohprodukt in etwas siedendem Methylalkohol auf, gibt so lange tropfenweise Wasser hinzu, bis der größte Teil des Salzes gelöst ist, filtriert und stellt das Filtrat zur Krystallisation in den Eisschrank.

Schöne, braunstichig rote Blättchen, die sich bei ungefähr 350—370° zersetzen. Das Salz ist wasserhaltig; es verliert bei 100° seinen gesamten Wassergehalt, wobei es etwas braunstichiger wird. Die Verreibungsfarbe ist beim lufttrocknen wie beim wasserhaltigen Salz braunstichig-rot. Das Salz ist im wasserfreien wie wasserhaltigen Zustand leicht löslich in Wasser. Eine heiße, konz. wäßrige Lösung des Salzes erstarrt beim Abkühlen zu einer Gallerte. In der Hitze zersetzt sich die wäßrige Lösung allmählich unter Abscheidung von Salicylaldehydkupfer. Das Salz ist auch leicht löslich in wäßrigem Alkohol und wäßrigem Pyridin, dagegen ist es (im wasserfreien wie wasserhaltigen Zustand) schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, kaltem Glykol und kaltem Glycerin. Bei mäßigem Erwärmen löst es sich aber mit olivbrauner Farbe leicht in Glykol und Glycerin. Mit Eisessig, verd. Säuren und verd. Alkalien tritt augenblicklich Zersetzung ein.

Lufttrocknes Salz:

40,693, 39,518 mg Subst. gaben bei 100° einen Gewichtsverlust von 4,662, 4,530 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuNa_2$, $5\,H_2O$ Ber. H_2O 12,00 Gef. H_2O 11,45, 11,33

Wasserfreies Salz:

95,950 mg Subst.: 9,055 mg Cu, 21,808 mg Na_2SO_4. — 7,383 mg Subst.: 0,291 ccm N (17°, 741,5 mm).

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuNa_2$	Ber.	Cu 9,64		Na 6,97		N 4,23
	Gef.	„ 9,44		„ 7,36		„ 4,53

Natriumsalz II (dunkelbraunes Salz)

Man löst das braunstichig-rote Natriumsalz in möglichst wenig kaltem Wasser, filtriert, und versetzt die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Alkohol, filtriert wieder und stellt das Filtrat in einen Vakuumexsiccator über viel Alkohol. Nach einiger Zeit scheiden sich dann aus der Lösung schöne,

dunkelbraune Nädelchen aus, die abfiltriert, mit viel Alkohol gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Nach dem völligen Trocknen ist das Salz an der Luft beständig, während es im alkoholfeuchten Zustand an der Luft verharzt. Zersetzungspunkt ungefähr 350—370°.

Das Salz ist ein Hydrat; es ist sowohl im lufttrockenen wie im wasserfreien Zustand dunkelbraun gefärbt; auch die Verreibungsfarbe ist dunkelbraun. Die Löslichkeitseigenschaften sind beim wasserhaltigen und wasserfreien Salz gleich.

Im Gegensatz zum braunstichig-roten Salz ist das dunkelbraune Salz gut löslich in kaltem Glykol und kaltem Glycerin, auch löslich in kaltem Methylalkohol. Beim Kochen der methylalkoholischen Lösung fällt das schwerer lösliche braunstichig-rote Salz aus. Die Lösungsfarbe des Salzes ist olivbraun.

Lufttrocknes Salz:

16,473 mg Subst. verloren bei 100° 2,001 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuNa_2$, $5\,H_2O$ Ber. H_2O 12,00 Gef. H_2O 12,15

Wasserfreies Salz:

108,28 mg Subst.: 9,718 mg Cu, 21,808 mg Na_2SO_4. — 8,167 mg Subst.: 0,288 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuNa_2$	Ber.	Cu 9,64	Na 6,97	N 4,25
	Gef.	„ 9,76	„ 7,23	„ 4,11

Bariumsalz I (braunstichig-rotes Salz)

Man erhält dieses Salz aus dem Natriumsalz der Reihe durch doppelten Umsatz mit Bariumchlorid in 50%-iger methylalkoholischer Lösung. Es entsteht so in fast analysenreiner Form als braunstichig-rotes, krystallines Pulver. Das Salz ist wasserhaltig, beim Erhitzen verliert es seinen Wassergehalt.

Wasserfreies Salz:

34,487 mg Subst.: 3,136 mg Cu, 11,344 mg $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuBa$	Ber.	Cu 8,46	Ba 18,28
	Gef.	„ 8,37	„ 17,81

Um größere Mengen des Salzes zu erhalten, geht man zweckmäßig direkt vom Salicylaldehyd-kupfer aus. Man verreibt 12 g Salicylaldehyd-kupfer mit 20 g sulfanilsaurem Barium, kocht das Gemisch 24 Stunden lang mit 250 ccm Alkohol, filtriert den Niederschlag ab, verreibt ihn fein, kocht

ihn mit dem Filtrat wiederum auf und wiederholt diesen Vorgang so lange, bis das alkoholische Filtrat schwach orange gefärbt ist. Dann filtriert man das rohe Komplexsalz endgültig ab, wäscht es mit wenig heißem Wasser, löst es zur Reinigung in 1100 ccm heißem Wasser, filtriert, und versetzt das Filtrat sofort mit 600 ccm Methylalkohol. In einigen Stunden hat sich dann das reine Bariumsalz in braunstichig-roten Blättchen oder Nadeln abgeschieden, die abfiltriert und mit 50%-igem Methylalkohol gewaschen werden. Ausbeute 13 g.

Das Salz zersetzt sich bei 350—370° ohne zu schmelzen. Es gleicht in seiner Verreibungsfarbe ganz dem braunstichig-roten Natriumsalz. Beim Erhitzen verliert es seinen Wassergehalt; das wasserfreie Salz ist unlöslich in Äthyl- und Propylalkohol und den meisten sonstigen organischen Lösungsmitteln. Auch ist es, im Gegensatz zum braunschwarzen Bariumsalz, unlöslich in Methylalkohol, wenig löslich bei Zimmertemperatur wie auch bei erhöhter Temperatur in Glykol und Glycerin.

Hydrat (30 Stunden an der Luft getrocknet):

38,570, 45,110 mg Subst. verloren bei 140° 3,985, 4,375 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuBa$, $5H_2O$ Ber. H_2O 10,69 Gef. H_2O 10,26, 9,70

Wasserfreies Salz:

28,516 mg Subst.: 3,264 mg Cu, 8,865 mg $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuBa$	Ber.	Cu 8,46	Ba 18,28
	Gef.	„ 8,29	„ 18,29

Bariumsalz II (braunschwarzes Salz)

Man löst das braunstichig-rote Bariumsalz in möglichst wenig heißem Wasser, filtriert, läßt erkalten, filtriert von einer geringen Menge Salicylaldehydkupfer, welches durch Zersetzung entstanden ist, ab, impft die übersättigte Lösung mit einigen Krystallen, die von einem Vorversuch stammen, und stellt zur Krystallisation in den Eisschrank. Es scheiden sich dann braunschwarze bis olivschwarze Krystalle aus, die beim Verreiben ein dunkelbraunes Pulver geben. An der Luft verwittern die Krystalle langsam zu einem braunen Pulver, an feuchter Luft sind sie beständig.

Das beim Erhitzen erhaltene wasserfreie Salz ist ein sehr feines braunes Pulver, das sich bei etwa 350—370° ohne zu

schmelzen zersetzt. Das wasserfreie Salz ist schwer löslich in Methylalkohol, löst sich aber — zum Unterschied vom wasserfreien braunstichig-roten Salz —gut in kaltem Glykol und kaltem Glycerin. Erhitzt man diese Lösungen, so scheidet sich sofort das Bariumsalz I als orangebraunes Pulver ab. Ebenso erhält man das Bariumsalz I, wenn man die konz. Lösung des braunschwarzen Salzes in Glycerin 1—2 Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt.

Hydrat (20 Stunden an der Luft getrocknet):

59,869 mg Subst. verloren bei 140° 10,734 mg H_2O.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuBa$, 9 H_2O Ber. H_2O 17,72 Gef. H_2O 17,93

Wasserfreies Salz:

22,745 mg Subst.: 1,960 mg Cu, 7,074 mg $BaSO_4$.

$C_{26}H_{18}O_8S_2N_2CuBa$ Ber. Cu 8,46 Ba 18,28

Gef. „ 8,62 „ 18,30

d-Triäthylendiamin-kobaltisalz

Man versetzt eine Lösung von 0,257 g d-Triäthylendiaminkobaltibromid[1]) in wenig Wasser mit einer wäßrigen Lösung von 0,234 g Silbersulfat, filtriert den Bromsilberniederschlag ab und fügt das Filtrat (80 ccm) zu einer Lösung von 0,628 g des Bariumsalzes der Komplexsäure in 200 ccm 50%-igem Methylalkohol. Dann filtriert man vom Bariumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit 80 ccm Methylalkohol. Nach Zusatz von Impfkrystallen, die aus einem Vorversuch stammen, krystallisieren im Lauf von 4 Tagen etwa 0,2 g des gesuchten Salzes in olivschwarzen Nadeln aus. Aus dem Filtrat werden in einer Woche weitere 0,1 g des Salzes erhalten. Waschen mit Methylalkohol. Das Salz ist schon bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe leicht löslich in Pyridin. Wasser und wäßriger Alkohol lösen erst bei gelindem Erwärmen mit brauner Farbe.

Analyse der Fraktion I (umkrystallisiert aus 50%-igem Methylalkohol)

Lufttrocknes Salz:

7,898, 18,117 mg Subst. verloren bei 70° 0,925, 2,075 mg H_2O.

$C_{90}H_{102}O_{24}S_6N_{18}Cu_3Co_2$, 17 H_2O Ber. H_2O 11,65 Gef. H_2O 11,71, 11,08

[1]) A. Werner, Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 122 (1912).

Wasserfreies Salz:

18,872 mg Subst.: 1,573 mg Cu und 0,996 mg Co[1]). — 6,422 mg Subst.: 0,522 ccm N (24°, 764 mm).

$C_{90}H_{102}O_{24}S_6N_{18}Cu_3Co_2$	Ber. Cu 8,22	Co 5,28	N 10,87
	Gef. „ 8,34	„ 5,20	„ 11,12

Die optischen Messungen wurden in 50%-igem Methylalkohol durchgeführt, in welchem sich das Salz unter schwachem Erwärmen löst. Die Lösung in wäßrigem Pyridin ist für die Messungen zu tieffarbig. Zu den optischen Messungen diente die Krystallfraktion I des Kupfer–Kobalt-Komplexsalzes. Unter den gleichen Bedingungen wurde auch das d-Triäthylendiaminkobaltibromid vermessen. Die für verschiedene Wellenlängen gefundenen molekularen Drehungen beider Salze stimmten innerhalb der Versuchsfehler gut überein. Das komplexe Kupferanion gibt also keinen Beitrag zu den Drehwerten.

Optische Messungen der lufttr. Salze

1. d-Triäthylendiamin-kobaltibromid (mit $2H_2O$).

$c = 10{,}0$ mg in 100 ccm $L = 2$ dcm $t =$ Zimmertemp.

2. d-Triäthylendiamin-kobaltisalz der Kupfersalicylaldehyd-anil-4-sulfonsäure (mit $17H_2O$).

$c = 24{,}1$ mg in 100 ccm $L = 2$ dcm $t =$ Zimmertemp.

$m\mu$	Lösung 1		Lösung 2	
	α	$2M_1/100$	α	$M_2/100$
507	+ 0,095	48,8	+ 0,07	37,8
516	+ 0,12	61,6	+ 0,10	54,0
527	+ 0,115	59,1	+ 0,10	54,0
537	+ 0,095	48,8	+ 0,08	43,2
560	+ 0,45	23,1	+ 0,04	21,6

7. Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anil-kupfer

Man kocht 3,0 g Salicylaldehyd-kupfer und 2,7 g p-Aminodimethylanilin 10 Minuten lang mit 20 ccm Alkohol, läßt mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, filtriert das oft etwas harzige Rohprodukt ab, löst es in wenig heißem Chloroform und fällt es mit dem vierfachen Volumen Äther

[1]) Das Salz wurde zunächst mit konz. Schwefelsäure zerstört; dann wurden Kupfer und Kobalt elektrolytisch abgeschieden.

wieder aus. Ausbeute 3 g. Intensiv braune Blättchen, die bei 206—207° sintern und bei 208,5° schmelzen. Mit brauner Farbe leicht löslich in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Dioxan, unlöslich in Petroläther und Wasser. Durch Eisessig wird die Verbindung zersetzt.

Lufttrocknes Salz:

12,468 mg Subst.: 1,862 mg CuO. — 6,496 mg Subst.: 0,586 ccm N (24°, 754 mm).

$C_{30}H_{30}O_2N_4Cu$ Ber. Cu 11,73 N 10,34 Gef. Cu 11,93 N 10,33

Jodmethylat

Man löst 2,7 g des komplexen Amins bei gewöhnlicher Temperatur in 25 g Methyljodid und 10 g Methylalkohol und läßt die Lösung 2 Stunden lang bei 40—45° stehen. Dann krystallisiert man den fein krystallinen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Methylalkohol. Ausbeute fast quantitativ. Aus 95%-igem Methylalkohol krystallisiert das Salz in braunen Blättchen, die sich mit brauner Farbe im Wasser lösen. In Methylalkohol nur wenig, in Äthylalkohol kaum löslich. Unlöslich in Pyridin.

Lufttrocknes Salz:

17,755 mg Subst.: 1,776 mg CuO. — 10,501 mg Subst.: 5,895 mg AgJ. — 7,903 mg Subst.: 0,456 ccm N (21°, 761 mm).

$C_{32}H_{36}O_2N_4J_2Cu$	Ber. Cu 7,70	J 30,75	N 6,78
	Gef. „ 7,99	„ 30,35	„ 6,84

Das Jodid läßt sich leicht mit α-bromcampher-π-sulfonsaurem Silber in das entsprechende Bromcamphersulfonat überführen, welches aus der Lösung nach Zusatz des fünffachen Volumens Aceton mit Äther ausgefällt werden kann. Fein krystallines Pulver, das sich mit brauner Farbe sehr leicht in Wasser und Alkohol, mit olivgrüner Farbe sehr leicht in Pyridin löst. Es wurde nicht analysiert.

8. Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anil-nickel

Man kocht 3 g Salicylaldehydnickel und 3 g frisch destilliertes p-Amino-dimethylanilin 1 Stunde lang mit 50 ccm Alkohol, läßt erkalten, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit viel Alkohol und kocht ihn nochmals mit etwas p-Aminodimethylanilin und 30 ccm Alkohol auf. Dann filtriert man

den Niederschlag erneut ab, wäscht ihn wiederum mit Alkohol und krystallisiert ihn aus wasserfreiem Aceton um. Dunkelolivgrüne Krystalle vom Schmp. 246—247°, die leicht löslich in Chloroform, aber unlöslich in Äther und Petroläther sind. Bei längerem Kochen mit 96%-igem Alkohol oder feuchtem Aceton zersetzt sich das Komplexsalz unter Bildung von Nickelhydroxyd und Salicylaldehyd-4-dimethylamino-anil (orangerote Nadeln vom Schmp. 134°).

Lufttrocknes Salz:

8,551 mg Subst.: 2,487 mg $NiSO_4$. — 5,815 mg Subst.: 0,553 ccm N (23°, 755,5 mm).

$C_{30}H_{30}O_2N_4Ni$ Ber. Ni 10,93 N 10,43 Gef. Ni 11,03 N 10,76

9. Salicylaldehyd-β-chloräthylimin-kupfer

Man kocht 0,6 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,47 g β-Chloräthylamin-hydrochlorid, 0,5 g Natriumacetat und 20 ccm Alkohol $^1/_2$ Stunde lang auf dem Wasserbad. Das gesuchte Komplexsalz scheidet sich dann in fast quantitativer Ausbeute ab. Waschen mit Alkohol, Umkrystallisieren aus Chloroform. Moosgrüne Nadeln vom Schmp. 168°. Mit olivgrüner Farbe leicht löslich in Chloroform und Benzol, mit tiefgrüner Farbe leicht löslich in Pyridin; fast unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

Alle Versuche, die Verbindung mit Dimethylamin bzw. Triäthylamin umzusetzen, schlugen fehl.

8,608 mg Subst.: 1,586 mg CuO. — 6,079 mg Subst.: 0,347 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2Cu$ Ber. Cu 14,83 N 6,54 Gef. Cu 14,72 N 6,48

10. Salicylaldehyd-β-chloräthylimin-nickel

Man erhitzt ein Gemisch von 1 g Salicylaldehyd-nickel, 0,8 g salzsaurem β-Chloräthylamin, 1 g Natriumacetat und 25 ccm Alkohol 20 Minuten lang zum Sieden. Es bildet sich ein krystalliner, grüner Niederschlag, der heiß abfiltriert, mit viel Alkohol gewaschen und aus Chloroform umkrystallisiert wird. Grüne Nädelchen vom Schmp. 175—177°; Ausbeute an Rohprodukt fast quantitativ. Leicht löslich mit grüner Farbe in Chloroform, Benzol und Pyridin, fast unlöslich in Alkohol.

Lufttrocknes Salz:

13,336 mg Subst.: 4,922 mg $NiSO_4$. — 5,504 mg Subst.: 0,327 ccm N (25°, 752 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2Cl_2Ni$ Ber. Ni 13,85 N 6,61 Gef. Ni 14,00 N 6,73

11. Salicylaldehyd-β-jodäthylimin-kupfer

Man kocht 2 g jodwasserstoffsaures β-Jodäthylamin[1], 0,75 g Salicylaldehyd-kupfer, 0,75 g Natriumacetat und 40 ccm Alkohol 10 Minuten lang auf dem Wasserbad, filtriert den gebildeten Niederschlag heiß ab und wäscht ihn mit viel Alkohol. Ausbeute 2,1 g. Aus Benzol umkrystallisiert: Dunkelgrüne Blättchen vom Schmp. 143—144° (rotbraune Schmelze). Mit grüner Farbe leicht löslich in Pyridin, mit olivbrauner Farbe löslich in Benzol und Dioxan; unlöslich in Äther und Wasser. Alle Versuche, die jodhaltige Verbindung mit Dimethylamin bzw. Trimethylamin umzusetzen, schlugen fehl.

Lufttrocknes Salz:

23,567 mg Subst.: 3,008 mg CuO. — 8,747 mg Subst.: 0,358 ccm N (19°, 747,5 mm).

$C_{20}N_{18}O_2N_2J_2Cu$ Ber. Cu 10,38 N 4,58 Gef. Cu 10,20 N 4,71

12. Salicylaldehyd-mono-(β-diäthylamino-äthylimin)-kupfer

Man verreibt 6,1 g Salicylaldehyd-kupfer mit 3 g unsym. Diäthyl-äthylendiamin[2] zu einem Brei. Es tritt sofort unter Erwärmen Reaktion ein. Nachdem diese beendet ist, erhitzt man noch 1 Stunde lang unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbad und krystallisiert das Reaktionsprodukt aus 2 bis 3 Liter Ligroin um. Ausbeute 4 g. Intensiv grüne Blättchen die bei 142° schmelzen. Sehr leicht löslich in Chloroform und Pyridin, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther und Wasser.

Verdünnte Salzsäure zersetzt sofort. Alle Versuche, das „Monoprodukt" unter erneuter Einwirkung von unsym. Diäthyl-äthylendiamin in die „bis-Verbindung" überzuführen, schlugen fehl.

---

[1] S. Gabriel, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1055 (1888).

[2] Das Diamin wurde uns in liebenswürdiger Weise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, zur Verfügung gestellt.

Lufttrocknes Salz:

14,586 mg Subst.: 2,871 mg CuO. — 5,837 mg Subst.: 0,364 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{20}H_{24}O_3N_2Cu$ Ber. Cu 15,74 N 6,94 Gef. Cu 15,72 N 7,14

13. Salze des Salicylaldehyd-(β-methyldiäthylammonium-äthylimin)-kupfers

Salicylaldehyd-β-diäthylamino-äthylimin

Man erwärmt gleiche Gewichtsteile Salicylaldehyd und unsym. Diäthyl-äthylendiamin gelinde unter Schütteln so lange in einem Claisen-Kolben, bis Reaktion eintritt. Nach beendeter Reaktion destilliert man im Vakuum und wechselt die Vorlage, sobald die Temperatur bei 12 mm Druck sprunghaft auf etwa 170° steigt. Die Schiffsche Base ist ein hellgelbes, in Alkohol und Äther sehr leicht lösliches Öl, das unter 12 mm Druck bei 168—172° siedet. Ausbeute sehr gut.

5,207 mg Subst.: 13,565 mg CO_2, 4,200 mg H_2O.

$C_{13}H_{20}ON_2$ Ber. C 70,91 H 9,09 Gef. C 71,05 H 9,03

Jodmethylat des Salicylaldehyd-β-diäthylamino-äthylimins

Man schüttelt gleiche Gewichtsteile Schiffsche Base und Methyljodid 1—2 Minuten lang gut durch. Es bildet sich dann unter starker Erwärmung ein dünnflüssiges, gelbes Öl, das aus Alkohol krystallinisch erhalten wird. Ausbeute 80% der Theorie (bezogen auf Schiffsche Base). Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 148—149°, die wasserfrei sind, Leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Alkohol und Pyridin, unlöslich in Äther und Benzol.

Lufttrocknes Salz:

5,474 mg Subst.: 0,353 ccm N (19°, 747,5 mm).

$C_{14}H_{23}ONJ$ Ber. N 7,74 Gef. N 7,42

Jodid des Kupferkomplexes

Man gibt die heißen Lösungen von 0,2 g Kupferacetat in 40 ccm Methylalkohol und 0,73 g Jodmethylat in 10 ccm Methylalkohol zusammen, fügt 0,2 g wasserfreies Natriumacetat hinzu, dampft das Gemisch auf 20 ccm ein und stellt es mehrere Stunden in den Eisschrank. Es fällt dann das Kupferkomplexsalz in schönen, langen, grünen Nadeln aus, die mit

Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 0,55 g. Das Salz schmilzt je nach der Art des Erhitzens unter stürmischer Gasentwicklung bei 210—220°. Es ist mit olivgrüner Farbe gut löslich in Wasser, mit grüner Farbe löslich in Pyridin. Heißes Wasser und siedender wasserhaltiger Alkohol zersetzen das Salz unter Abscheidung olivgelber bis rotbrauner Kryställchen. Das Bromcamphersulfonat der Reihe ist viel beständiger.

Lufttrocknes Salz:

32,767 mg Subst. verloren bei 100° 1,161 mg H_2O.

Ber. $1^1/_2$ H_2O 3,32 Gef. $1^1/_2$ H_2O 3,54[1])

Wasserfreies Salz:

16,628 mg Subst.: 1,691 mg CuO. — 71,315 mg Subst.: 0,461 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{28}H_{44}O_2N_4J_2Cu$ Ber. Cu 8,09 N 7,13 Gef. Cu 8,12 N 7,24

Bromcamphersulfonat des Kupferkomplexes

Man kocht 0,09 g Jodid und 0,1 g α-bromcampher-π-sulfonsaures Silber mit wenig Methylalkohol kurz auf, filtriert und fällt aus dem Filtrat das gesuchte Salz mit Äther aus. Aus Alkohol umkrystallisiert: Schöne, grüne Nadeln, die je nach der Art des Erhitzens bei 240—245° schmelzen. Mit olivgrüner Farbe leicht löslich in Wasser und Alkohol, mit grüner Farbe leicht löslich in Pyridin; schwer löslich in Chloroform. Beständig in heißer wäßriger Lösung.

Lufttrocknes Salz:

12,067 mg Subst. gaben bei 60° 0,238 mg H_2O ab.

Ber. $1^1/_2$ H_2O 2,28 Gef. $1^1/_2$ H_2O 2,02

Wasserfreies Salz:

17,694 mg Subst.: 1,243 mg CuO. — 7,454 mg Subst.: 0,299 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{48}H_{72}O_{10}S_2N_4Br_2Cu$ Ber. Cu 5,52 N 4,86 Gef. Cu 5,61 N 4,69

Um das Bromcamphersulfonat des Kupferkomplexes, wenn möglich, in optisch aktive Formen zu zerlegen, wurden 0,41 g des Jodids der Reihe und 0,43 g bromcamphersulfonsaures Silber mit 20 ccm Alkohol kurz aufgekocht. Dann wurde heiß filtriert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Das Filtrat

[1]) Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß Methylalkohol angelagert ist.

wurde mitsamt dem Waschalkohol auf 50 ccm eingedampft und erkalten gelassen. Es fielen 0,28 g des Bromcampher-sulfonats des Kupferkomplexes aus (Probe I). Sowohl die Probe I wie auch das Filtrat dieser Probe zeigten nur Drehwerte, die dem Bromcamphersulfonsäureion zukommen. Nun wurden 0,21 g der Probe I aus wenig Wasser umkrystallisiert und so 0,08 g des Salzes in schönen, bis 5 mm langen, grünen Nadeln erhalten (Probe II).

Wie ein Vergleich mit der Rotationsdispersion des angewandten bromcamphersulfonsauren Silbers zeigte, besaß auch die Probe II des Kupferkomplexsalzes, innerhalb der Meßgenauigkeit, nur die Drehwerte des Bromcamphersulfonsäureions. Bei positivem Ausfall der Spaltung hätten ganz erhebliche Abweichungen auftreten müssen, da den aktiven Metallkomplexionen bekanntlich recht große Drehwerte zukommen.

Drehungsmessungen (Zimmertemperatur)

1. Probe II: $c = 91{,}2$ mg Salz in 100 ccm Wasser
   $l = 2{,}2$ dcm.
2. Bromcamphersulfonsaures Silber:
   $c = 1{,}402$ g in 100 ccm Wasser
   $l = 2{,}2$ dcm.

	Probe II		Silbersalz	
mμ	α_1	M_1	α_2	M_2
630	+ 0,08°	+ 470°	+ 1,62°	+ 458°
572	+ 0,11	+ 620	+ 2,11	+ 598
557	+ 0,125	+ 730	+ 2,26	+ 640

B. Verbindungen der β-Oxy-α-naphtaldehydreihe

1. β-Oxy-α-naphtaldehyd-methylimin-kupfer

Nach Pfeiffer und Glaser[1]) existiert dieses Salz in einer braunen und einer grünen Form, die sich auch nach dem Verreiben in der Farbe charakteristisch voneinander unterscheiden. Von diesen Formen ist die braune die stabile, in welche die grüne Form beim Erhitzen auf etwa 140° glatt übergeht. Beide

[1]) J. prakt. Chem. [2] **153**, 268 (1939).

Formen haben die gleichen Lösungsfarben. Es läßt sich also nicht eindeutig entscheiden, ob es sich um Isomerie oder Dimorphismus handelt. Wir versuchten nun, einigermaßen stabile isomere Formen des Komplexsalzes aufzufinden.

Eine Lösung von 2,0 g Kupferacetat in 80 ccm einer 2%-igen alkoholischen Methylaminlösung und 4,5 g β-Oxy-α-naphtaldehyd, gelöst in wenig Alkohol, werden zusammengegeben. Dann wird das Reaktionsgemisch so lange am Rückflußkühler gekocht, bis der anfangs grüne, dann olivgelbe Niederschlag dunkelbraun und feinkörnig geworden ist. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 4,1 g, Schmp. 235°.

Das Salz bildet braune Krystalle, die mit brauner Farbe leicht löslich in Chloroform, Amylalkohol und Dioxan sind, sich aber in Pyridin mit grüner Farbe lösen, die beim Erhitzen nach braun umschlägt, um beim Erkalten wieder grün zu werden.

Analyse einer aus Chloroform umkrystallisierten lufttrocknen Substanzprobe

23,236 mg Subst.: 4,278 mg CuO. — 7,829 mg Subst.: 0,442 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{24}H_{20}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 14,73 N 6,49 Gef. 14,71 N 6,55

Zur Prüfung, ob in dem rohen Komplexsalz isomere Formen vorhanden waren, wurden 1,5 g desselben so aus 80 ccm Chloroform umkrystallisiert, daß 8 Fraktionen entstanden. Es bildeten sich stets braune bis braunschwarze, metallisch glänzende Nadeln. Unter dem Polarisationsmikroskop waren pleochroitische, olivgrüne bis rotbraune Nadeln mit gerader Auslöschung zu erkennen. Vereinzelt waren auch rhombische und quadratische, manchmal stark verzahnte Tafeln vorhanden. Bis auf die Größe der Krystalle und ihre Tracht waren keine Unterschiede bei den einzelnen Fraktionen zu erkennen.

Nunmehr wurden 1,5 g Rohprodukt aus einem Gemisch von 30 ccm Pyridin und 20 ccm Toluol umkrystallisiert. Wiederum wurden 8 Fraktionen erhalten, die alle gleich aussahen und unter dem Mikroskop das gleiche Bild wie die Chloroformfraktionen zeigten.

Das Salz tritt also nicht in stabilen isomeren Formen auf.

2. β-Oxy-α-naphtaldehyd-anil-kupfer

Das Salz ist bereits von Pfeiffer und Glaser[1]) beschrieben worden. Große, rotbraune Krystalle vom Schmelzpunkt 237—238°.

Darstellung direkt aus den Komponenten

Man kocht 15 Minuten lang ein Gemisch von 3,4 g β-Oxy-α-naphtaldehyd, 2 g Kupferacetat, 1,9 g Anilin und 80 ccm Alkohol, filtriert nach dem Erkalten den braunschwarzen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol. Ausbeute 0,4 g; Schmp. 238—239°. Mit brauner Farbe leicht löslich in Amylalkohol, Dioxan und Chloroform. Mit grüner Farbe leicht löslich in Pyridin.

Analyse einer lufttrocknen, aus Aceton umkrystallisierten Probe

13,115 mg Subst.: 1,903 mg CuO. — 7,369 mg Subst.: 0,323 ccm N (20°, 758 mm).

$C_{34}H_{24}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 11,44 N 5,04 Gef. Cu 11,59 N 5,10

1,5 g Rohprodukt wurden so aus 1 Liter Aceton umkrystallisiert, daß 10 Fraktionen entstanden. Sie bildeten je nach der Größe rotbraune bis schwarze, metallisch glänzende Nadeln, die in jeder Beziehung identisch waren. Das gleiche Resultat wurde bei der fraktionierten Krystallisation aus Chloroform erhalten. Alle Fraktionen waren identisch.

Darstellung aus Oxynaphtaldehyd-kupfer

Ein Brei von 3,6 g Oxynaphtaldehydkupfer, 2 g Anilin und 2 ccm Xylol wurde im Ölbad 1 Stunde lang auf 150° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde verrieben, nochmals mit einigen Tropfen Anilin und etwas Xylol angerührt, wieder 1 Stunde erhitzt, erkalten gelassen und zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit Äther gewaschen. Dieses Komplexsalz unterschied sich in nichts von dem nach dem ersten Verfahren erhaltenen Produkt. Bei der Fraktionierung des rohen Salzes aus Dioxan wurden im wesentlichen die oben erwähnten rotbraunen bis schwarzen Krystalle erhalten. Daneben trat in geringer Menge eine grüne Substanz auf, die aber nach der Analyse nicht das gesuchte Isomere war (Atomverhältnis Cu : N = 1,3 : 1).

[1]) A. a. O.

3. β-Oxy-α-naphtaldehyd-α-naphtylimin-kupfer

Man gibt zu einer heißen Lösung von 1 g Kupferacetat und 3,2 g α-Naphtylamin in 100 ccm Methylalkohol eine Lösung von 1,7 g β-Oxy-α-naphtylaldehyd in 20 ccm Methylalkohol und kocht das Gemisch $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad. Dann läßt man erkalten, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Methylalkohol und krystallisiert ihn 2-mal aus 50 ccm Aceton um. Mikrokrystallines, braunschwarzes Pulver mit dunkelbraunem Strich, welches bei 269—70° schmilzt. Mit rötlich-brauner Farbe leicht löslich in Chloroform, Aceton und Dioxan, schwerlöslich in Alkohol. Fraktionierungsversuche führten nicht zum Ziel, da das Salz eine zu geringe Krystallisationstendenz hat.

Analyse des lufttrocknen Salzes:

13,266 mg Subst.: 1,548 mg CuO. — 11,454 mg Subst.: 0,414 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{42}H_{28}O_2N_2Cu$ Ber. Cu 9,27 N 4,09 Gef. Cu 9,32 N 4,17

C. Verbindungen der Diketonreihe

1. Diacetyl-di-o-oxyanil

Man fügt zu einer Lösung von 6,5 g o-Aminophenol in 25 ccm Alkohol 2,6 g Diacetyl. Nach kurzem Aufkochen läßt man erkalten, filtriert das Kondensationsprodukt ab, wäscht es mit wäßrigem Alkohol (Ausbeute 6,2 g) und krystallisiert es aus verd. Alkohol um. Schöne, farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 232°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton, unlöslich in Wasser. Die Versuche ein Kupferkomplexsalz des Anilkörpers darzustellen, führten nicht zum Ziel.

Lufttrockne Substanz:

5,041 mg Subst.: 13,265 mg CO_2, 2,730 mg H_2O. — 4,484 mg Subst. 0,402 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$	Ber.	C 71,62	H 6,01	N 10,45
	Gef.	„ 71,77	„ 6,06	„ 10,48

2. Benzil-mono-o-oxy-anil

Man erhitzt eine Lösung von 6,0 g Benzil und 3,0 g o-Aminophenol in 10 ccm Pyridin etwa $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden und läßt bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Dann filtriert man den hellgelben Niederschlag ab, wäscht ihn mit

Petroläther (Ausbeute 9,5 g) und krystallisiert ihn aus lauwarmem Pyridin um. Schöne, farblose Oktaeder, die 1 Molekül Pyridin enthalten. Die Verbindung besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; sie schmilzt von 90—120° unter Gelbfärbung. An der Luft verwittert sie zu einem schwach gelb gefärbten Pulver, dessen Schmelzpunkt ebenfalls unscharf ist. Die pyridinhaltige Verbindung löst sich leicht mit gelber Farbe in Alkohol, Äther, Pyridin usw.; sie ist schwer löslich in Ligroin.

Es gelang nicht, ein Kupferkomplexsalz des Anils darzustellen.

Pyridinhaltige Substanz (1 Stunde an der Luft getrocknet).

7,551 mg Subst.: 0,482 ccm N (21,5°, 754 mm). — 0,1129 g Subst. verloren bei 80° 0,233 g Pyridin.

$C_{20}H_{15}O_2N, C_5H_5N$	Ber.	N 7,37	Pyridin	20,79
	Gef.	„ 7,34	„	20,64

Pyridinfreie Substanz:

8,669 mg Subst.: 0,364 ccm N (20,5°, 759 mm).

$C_{20}H_{15}O_2N$	Ber.	N 4,65	Gef,	N 4,88

D. Verbindungen der Azoreihe

1. Verbindungen der p-Kresol-azo-1-naphthalin-4-sulfonsäure

Natriumsalz

Darstellung wie üblich aus diazotiertem Naphtionat und und p-Kresol. Aus viel Alkohol umkrystallisiert: Orangerote Blättchen, die sich bei ungefähr 300° zersetzen. Lösungsfarbe in Wasser je nach der Konzentration gelb bis rot. Die alkalische Lösung ist karminrot gefärbt, die Lösung in konz. Schwefelsäure rötlich-violett. Zur Analyse Trocknen bei 100° i. V.

25,330 mg Subst.: 4,987 mg Na_2SO_4. — 20,434 mg Subst.: 1,335 ccm N (22°, 761,5 mm).

$C_{17}H_{13}O_4SN_2Na$	Ber.	Na 6,32	N 7,69	Gef.	Na 6,37	N 7,54

Freie Säure

Man führt zunächst das Natriumsalz in das entsprechende Bariumsalz über, indem man 1 g des Natriumsalzes mit 1 g Bariumchlorid fein verreibt und das Gemisch mit 40 ccm Wasser kurz aufkocht. Es scheidet sich so das Bariumsalz der Säure in guter Ausbeute ab. Es wird noch einmal mit Bariumchlorid verrieben und mit 40 ccm Wasser aufgekocht.

Dann wird das Bariumsalz abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und mit 5 ccm warmer 4 n-H_2SO_4 verrieben. Der Bariumsulfatniederschlag wird heiß abfiltriert und das Filtrat langsam erkalten gelassen. Man erhält so die freie Farbsäure in filtrierbarer Form. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig rotbraune Blättchen, die zur Analyse im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet werden. Die Farbsäure ist bei schwachem Erwärmen sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, auch löst sie sich leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform.

2,801 mg Subst.: 0,188 ccm N (20,5°, 747 mm). — 8,157 mg Subst.: 5,290 mg $BaSO_4$.

$C_{17}H_{14}O_4N_4S, H_2O$ Ber. N 7,78 S 8,89 Gef. N 7,67 S 8,91

Kupfersalz

Man kocht 0,75 g der Farbsäure und 0,2 g Kupferacetat 20 Minuten lang mit 25 ccm Alkohol, läßt erkalten, filtriert das Kupfersalz ab und krystallisiert es aus Alkohol um. Braunstichig-rote Nädelchen, die unter dem Polarisationsmikroskop starke Lichtbrechung und starken Dichroismus von olivgelb nach dunkelgrün zeigen. Leicht löslich in Alkohol und Pyridin, schwer löslich in Wasser. Die Lösungsfarbe ist je nach der Konzentration orange bis orangerot.

Eine $^1/_{2000}$ normale Lösung des Kupfersalzes in Alkohol zeigte mit Mercks Universal-Indicatorpapier $p_H = 6$ an, während eine $^1/_{1000}$ normale alkoholische Lösung der freien Säure, wie zu erwarten, $p_H = 3$ gab. Das Kupfersalz ist also als normales Salz zu betrachten. Eine Kupferkomplexsäure müßte in der Azidität der freien Säure entsprechen. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz.

98,85 mg Subst. verloren bei 140° 13,000 mg H_2O. — 4,812 mg Subst. gaben 0,457 mg CuO. — 5,418 mg Subst. gaben 0,310 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{34}H_{26}O_8S_2N_4Cu, 6\,H_2O$	Ber.	Cu 7,45	N 6.56	H_2O 12,65
	Gef.	„ 7,59	„ 6,53	„ 13,14

Natriumsalz der Kupferkomplexsäure

Man erhitzt 3,6 g p-kresol-azo-1-naphthalin-4-sulfonsaures Natrium, 1 g Kupferacetat, 2 g Natriumacetat und 100 ccm Methylalkohol $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden, läßt erkalten und filtriert den Niederschlag ab. Zur Reinigung löst man das

rohe Salz in 1 Liter Methylalkohol, dampft die Lösung auf 200 ccm ein, läßt einige Zeit stehen und filtriert das Komplexsalz ab. Dunkel-violettbraune, feine Krystalle. Ausbeute 4 g. Mit violetter Farbe leicht löslich in Wasser, mit roter Farbe leicht löslich in Pyridin. Gegen heiße Natronlauge ist das Salz beständig; konz. Salzsäure zersetzt schnell unter Abscheidung des Natriumsalzes der Farbsäure. Die Lösungen des Komplexsalzes sind so tieffarbig, daß optische Spaltungsversuche nicht in Betracht kamen. Analysiert wurde das lufttrockne Salz.

102,39 mg Subst. gaben bei 70° einen Gewichtsverlust von 12,47 mg. — 111,13 mg Subst: 7,650 mg Cu, 19,287 mg Na_2SO_4. — 8,066 mg Subst.: 0,441 ccm N (16°, 742,5 mm).

$C_{24}H_{24}O_8S_2N_4CuNa_2$, $6H_2O$

Ber.	Cu 7,07	Na 5,12	N 6,23	H_2O 12,03
Gef.	„ 6,89	„ 5,62	„ 6,29	„ 12,18

2. 4-Dimethylamino-2-oxy-azobenzol-kupfer

Man kocht 1 g Kupferacetat, 1 g Natriumacetat und 2,5 g 4-Dimethylamino-2-oxy-azobenzol 5 Minuten lang mit 100 ccm Methylalkohol, filtriert den dunkel-stahlblauen, fein krystallinen Niederschlag heiß ab und wäscht ihn mit Methylalkohol. Ausbeute 2,9 g. Löslich mit rotbrauner Farbe in Chloroform, Eisessig und Pyridin, unlöslich in Äther und Wasser. Verdünnte Salzsäure zersetzt schon in der Kälte. Analysiert wurde die lufttrockne Substanz. (Beim Erhitzen auf 100° im Vakuum kein Gewichtsverlust.)

23,514 mg Subst.: 3,329 mg CuO. — 4,680 mg Subst.: 0,617 ccm N (20°, 761 mm).

$C_{28}H_{28}O_2N_6Cu$ Ber. Cu 11,69 N 15,45 Gef. 11,31 N 15,38

Alle Versuche ein Jodmethylat oder eine Dimethylsulfatverbindung des Komplexsalzes darzustellen, schlugen fehl.

3. Salze des 5-Methyl-2-oxy-4'-trimethylammonium-azobenzol-kupfers

5-Methyl-2-oxy-4'-trimethylammonium-azobenzol-chlorid

Man erwärmt eine Lösung von p-Acetylamino-dimethylanilin-jodmethylat[1]) in wenig Wasser kurze Zeit mit 10 g Silber-

[1]) J. Pinnow u. E. Koch, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2860 (1897).

acetat (auf dem Wasserbad), fällt das überschüssige Silberacetat mit 3 ccm rauchender Salzsäure aus, filtriert den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser nach, versetzt das Filtrat mit 50 ccm rauchender Salzsäure und dampft zunächst auf dem Wasserbad, dann im Ölbad bei 130—140° zur Trockne ein. Der Rückstand besteht aus salzsaurem p-Amino-dimethylanilin-chlormethylat. Man löst ihn in 30 ccm Wasser, filtriert und diazotiert das Filtrat nach Zugabe von 6,5 ccm rauchender Salzsäure mit 3,6 g Natriumnitrit. Dann läßt man die Diazoniumsalzlösung unter starker äußerer Kühlung langsam zu einer Lösung von 5,6 g p-Kresol, 2,5 g Ätznatron und 5 g Soda in wenig Wasser fließen und leitet in das Reaktionsgemisch nach mehrstündigem Stehen so lange Kohlendioxyd ein, bis das Ganze zu einem Brei erstarrt ist. Man filtriert, engt das Filtrat im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure ein, vereinigt Salzrückstand und CO_2-Fällung und kocht das Gemisch so lange mit absolutem Alkohol aus, bis sich nichts mehr löst. Dann säuert man die vereinigten, tiefrotbraun bis schwarz gefärbten Auszüge mit so viel alkoholischer Salzsäure an, daß sich die Farbe stark aufhellt, filtriert von etwas Kochsalz ab und fällt aus dem Filtrat den Farbstoff in Fraktionen mit Äther aus. Zunächst setzen sich stark verunreinigte Produkte ab, dann kommt das schon ziemlich reine Farbsalz, das so lange durch Umfällen aus salsäurehaltigem Alkohol mit Äther gereinigt wird, bis es eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Aus wenig schwach salzsaurem Alkohol umkrystallisiert: Orangefarbene, gut ausgebildete Blättchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens bei 200—210° unter stürmischer Gasentwicklung zu einer tiefroten Flüssigkeit schmelzen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, auch löslich in Pyridin. Die Lösungsfarbe ist je nach der Konzentration gelb bis orangerot. Natronlauge und konz. Schwefelsäure geben karminrote Lösungen.

Lufttrocknes Salz:

47,645 mg Subst. verloren bei 70° 4,191 mg H_2O.

Ber. $1^1/_2\,H_2O$ 8,12 Gef. $1^1/_2\,H_2O$ 8,80

Wasserfreies Salz:

9,116 mg Subst.: 4,405 mg AgCl. — 4,790 mg Subst.: 0,581 ccm N (23°, 755 mm).

$C_{16}H_{20}ON_3Cl$ Ber. Cl 11,61 N 13,75 Gef. Cl 11,95 N 13,90

Auffällig ist die verhältnismäßig große Schwerlöslichkeit des Nitrats der Reihe, das sich aus der wäßrigen Lösung des Chlorids mit Natriumnitrat ausfällen läßt.

Chlorid des Kupferkomplexes

Man kocht 1,2 g des obigen Chlorids und 0,5 g Kupferhydroxyd[1]) 1 Stunde lang mit 20 ccm Alkohol, filtriert heiß und läßt das Filtrat im Eisschrank stehen. Es fällt ein rotbrauner bis braunschwarzer, krystalliner Niederschlag aus, der abfiltriert und mit wenig Alkohol gewaschen wird. Das Salz sintert bei 185—190° und schmilzt bei weiterem Erhitzen allmählich zusammen.

Lufttrocknes Salz:

42,414 mg Subst. gaben bei 70° einen Gewichtsverlust von 2,169 mg: Gef. 5,1% Verlust.

Getrocknetes Salz:

22,476 mg Subst.: 2,505 mg CuO. — 11,043 mg 4,490 mg AgCl. — 6,335 mg Subst.: 0,680 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{32}H_{40}O_2N_6Cl_2Cu$	Ber.	Cu 9,42	Cl 10,51	N 12,45
	Gef.	„ 8,90	„ 11,06	„ 12,39

Das Salz war nach dem Ergebnis der Analyse nicht ganz rein, doch ließ sich aus ihm ohne weiteres das Bromcampher-sulfonat der Reihe darstellen.

Bromcamphersulfonat des Kupferkomplexes

Man kocht 0,315 g des Chlorids der Reihe und 0,395 g α-brom-π-camphersulfonsaures Silber mit 25 ccm abs. Alkohol kurz auf, filtriert, wäscht den Rückstand mit wenig Alkohol und läßt das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es scheiden sich dann im Laufe von 4 Stunden 0,2 g (48%) des gesuchten Bromcamphersulfonats ab (Probe I), welches man mit wenig Alkohol wäscht. Den Rest des Salzes kann man mit Äther ausfällen. Zur Analyse krystallisiert man einen Teil der Probe I 2-mal aus wenig abs. Alkohol um. Feinkrystallines, dunkelbraunes Pulver, welches bei 223—224° u. Zers. schmilzt. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Pyridin, schwerlöslich in Aceton und Chloroform. Zur Analyse trocknen bei 70° i. V.

[1]) Böttger, J. prakt. Chem. **73**, 491 (1858).

16,563 mg Subst.: 1,021 mg CuO. — 6,609 mg Subst.: 0,415 ccm N (26°, 762 mm).

$C_{52}H_{68}O_{10}S_2N_6Br_2Cu$	Ber.	Cu 4,93	N 6,86
	Gef.	„ 5,19	„ 7,18

Zur Messung der optischen Drehung wurden 0,0131 g der Probe I in 100 ccm Wasser kalt gelöst[1]). Die für die Wellenlängen 653, 630 und 608 mμ im 2,2 dcm-Rohr bei Zimmertemperatur gefundenen Drehwerte betrugen etwa 0,01°. Von dieser Größenordnung sind bei gleicher äquivalenter Konzentration auch die Drehwerte des Bromcamphersulfonsäureions. Es kann also keine Aktivierung des Kupferkomplexions eingetreten sein, da dann die Drehwerte weit größer sein müßten.

[1]) Konzentriertere Lösungen ließen sich wegen ihrer allzu tiefen Farbe nicht verwenden.

Aus der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg/Br.

240. Mitteilung

Fraktionierung polymolekularer Stoffe durch Verteilung zwischen zwei flüssigen Phasen[1])

Von **G. V. Schulz** und **E. Nordt**

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1940)

Um einen hinsichtlich seiner Molekülgröße uneinheitlichen Stoff in Fraktionen mit verschiedenen Molekulargewichten zu zerlegen, benutzt man bisher fast ausschließlich die Tatsache, daß die Löslichkeit in einer polymerhomologen Reihe mit wachsendem Molekulargewicht abnimmt[2]). Die Fraktionierung wird dann entweder in der Weise vorgenommen, daß man durch allmählich gesteigerten Zusatz von Fällungsmittel zu einer Lösung des Stoffes zunächst seine höchstmolekularen Anteile, dann die nächstniederen usw. ausfällt; oder, indem man umgekehrt zunächst mit einem schlechten Lösungsmittel die niedersten Anteile des Stoffes in Lösung bringt, und dann durch allmähliche Verbesserung des Lösungsmittels Fraktionen immer höheren Molekulargewichtes herauslöst.

Wie früher[3]) gezeigt wurde, ist es für eine gute Einstellung des Lösungsgleichgewichtes am günstigsten, wenn der Anteil des Stoffes, der nicht in Lösung geht, in Form

[1]) 239. Mitteilung voranstehend.

[2]) Auf diesen Zusammenhang machte bei makromolekularen Stoffen zuerst H. Staudinger aufmerksam. Vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 3019 (1926); **62**, 2912 (1929).

[3]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A **179**, 321 (1937).

einer flüssigen Phase auftritt, da nur in diesem Fall die Möglichkeit dafür besteht, daß sich die verschieden großen Moleküle des Stoffes zwischen den beiden Phasen glatt austauschen. Diese Bedingung ist bei den meisten makromolekularen Stoffen erfüllt (z. B. Nitrocellulose und andere Cellulosederivate, Polystyrol, Polymethacrylsäureester usw.[1]). Bei anderen Stoffen jedoch nimmt der unlösliche Anteil den Charakter eines festen (fast völlig ungequollenen), wahrscheinlich krystallisierten Bodenkörpers an. In solchen Fällen ist eine Zerlegung in Anteile verschiedenen Molekulargewichtes oft sehr schwer zu erzielen. Ein Beispiel für derartige Stoffe ist das Polyäthylenoxyd, das wir wegen des krystallinen Charakters, den es als Bodenkörper im Lösungsgleichgewicht annimmt, trotz zahlreicher Versuche durch Fällung nur in Fraktionen zerlegen konnten, deren Molekulargewichte kaum voneinander verschieden waren[2]).

Da, wie erwähnt, bei den gut fraktionierbaren Stoffen das Gleichgewicht zwischen Lösung und Bodenkörper ein solches zwischen 2 flüssigen Phasen ist, lag der Gedanke nahe, die Fraktionierung des Polyäthylenoxydes (und ähnlicher Stoffe) in der Weise vorzunehmen, daß man es zwischen 2 Flüssigkeiten abgestufter Zusammensetzung, die untereinander nicht mischbar sind, verteilte. Bei unserem Versuch bestand die eine Phase aus Wasser, die andere aus einem Gemisch von Chloroform

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 27 (1936). Vgl. ferner G. V. Schulz u. B. Jirgensons, Z. physik. Chem. Abt. B (erscheint demnächst).

[2]) Diese Schwierigkeiten hängen wahrscheinlich mit den sehr starken Überschreitungserscheinungen zusammen, die beim Ausfällen des Polyäthylenoxyds auftreten. Diese äußern sich darin, daß bei der Fällung sehr starke Verzögerungserscheinungen auftreten, und daß daher die Menge des Fällungsmittels, die man dessen Lösungen zusetzen muß, nicht genau reproduzierbar ist. Andererseits zeigten E. H. Lovell u. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1916 (1939), daß man bei molekular einheitlichen Polyäthylenoxyden sehr genau diese Mengen bestimmen kann. Die flüssige hat gegenüber der festen Ausfällung außer der leichten Austauschbarkeit der Moleküle noch den Vorteil, daß bei ihr keinerlei Überschreitungserscheinungen auftreten. In unmittelbarer Nähe des Fällungspunktes kann man durch Zugabe weniger Tropfen Fällungs- oder Lösungsmittel fast momentan Fällung und Auflösung reversibel ineinander überführen.

und Benzol, dessen Zusammensetzung variiert wurde. Wie im folgenden gezeigt wird, ist auf diesem Wege eine Trennung durchführbar. Die Methode ist selbstverständlich auch auf andere makromolekulare Stoffe anwendbar, vorausgesetzt, daß sich für den zu fraktionierenden Stoff 2 Lösungsmittel finden, die untereinander nicht oder nur beschränkt mischbar sind.

Theoretische Grundlagen

Verteilt sich ein Stoff zwischen zwei flüssige Phasen, so findet eine Anreicherung desselben in der Phase statt, in dem seine Moleküle die geringere potentielle Energie (bzw. die höhere Lösungswärme) besitzen. Die Konzentrationen in den beiden Phasen c_1 und c_2 hängen dann mit der Differenz der potentiellen Energie $E = E_2 - E_1$ nach Boltzmann in folgender Weise zusammen

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{E}{RT}}, \tag{1}$$

Die Energiedifferenz E ist hier pro Mol des gelösten Stoffes gerechnet. Nach Brönsted nimmt in einer polymerhomologen Reihe E proportional dem Molekulargewicht zu[1]). Bezeichnen wir mit ε die Energiedifferenz für ein Grundmol der Substanz und mit P den Polymerisationsgrad, so können wir schreiben

$$E = P\,\varepsilon \tag{2}$$

und wir erhalten

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{\frac{P\varepsilon}{RT}}, \tag{3}$$

Man sieht aus Gleichung (3), daß die Phasenverteilung sehr stark vom Polymerisationsgrad abhängen muß, und zwar wird sie um so extremer, je größer P ist (je nach dem Vorzeichen von ε in der einen oder der anderen Richtung).

Bestehen die beiden Phasen aus zwei reinen Flüssigkeiten, so hat ε für jeden zwischen ihnen verteilten Stoff einen bestimmten Wert. Besteht jedoch die eine Phase aus 2 Kom-

[1]) J. N. Brönsted, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband 1931, 279. Brönsted bezeichnet derartige Stoffe als isochemisch. Diese unterscheiden sich nicht im chemischen Bau, sondern nur im Molekulargewicht.

ponenten (z. B. einem Lösungsmittel und einem Nichtlösungsmittel), so hängt ε von der Zusammensetzung dieser Phase ab. Ist γ der Gehalt der Mischphase an der einen Komponente (z. B. dem Nichtlösungsmittel), so kann man nach G. V. Schulz[1]) näherungsweise setzen

$$\varepsilon = A + B\gamma \,. \tag{4}$$

Gleichung (4) wird mit konstantem A und B um so besser gelten, je kleiner der Bereich ist, innerhalb dessen γ variiert wird. Aus (3) und (4) ergibt sich

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{PA}{RT} + \frac{PB}{RT}\gamma \,. \tag{5}$$

Gleichung (5) wurde an Polyäthylenoxyden nachgeprüft[1]). Die beiden Phasen bestanden aus Wasser einerseits und Chloroform - Benzol andrerseits. Zwischen diesen Phasen

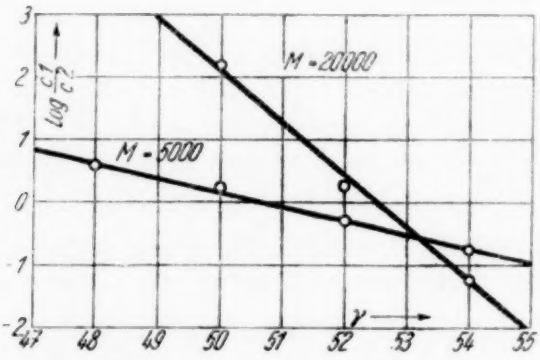


Abb. 1. Teilungsverhältnis zweier Polyäthylenoxyde zwischen Wasser und einer Mischphase von Chloroform–Benzol bei verschiedenen Benzolkonzentrationen γ (γ ist in Vol.-% gerechnet)

wurden Polyäthylenoxyde verteilt. Es wurden 2 Präparate mit den Molekulargewichten 5000 und 20 000 verwendet. In Abb. 1 ist das Versuchsergebnis dargestellt. In ihr ist der Logarithmus des Teilungsverhältnisses als Funktion des Prozentgehaltes an Benzol aufgetragen. Nach Gleichung (5) muß hierbei eine Gerade resultieren mit der Neigung PB/RT. Wie man sieht, trifft dieses zu, und die Neigung nimmt, wie erwartet, mit dem Polymerisationsgrad ungefähr proportional zu. Bei gegebenem γ wird daher die Verteilung um so extremer je größer P ist.

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. A 179, 321 (1937).

Benutzen wir die Verteilung zwischen 2 Phasen, um einen Stoff in Fraktionen zu zerlegen, so kommt es uns nicht auf das Konzentrationsverhältnis sondern auf das Mengenverhältnis in den beiden Phasen an. Wir bezeichnen mit $m_{P(1)}$ die Menge (in g) des Stoffes vom Polymerisationsgrad P in der Phase 1, entsprechend $m_{P(2)}$ in der Phase 2. Die Volumina der beiden Phasen seien v_1 und v_2. Die Phase mit dem Index 1 habe die niedrigere potentielle Energie. Dann ist nach Gleichung (3)

$$\frac{m_{P(1)}}{m_{P(2)}} = \frac{v_1 c_1}{v_2 c_2} = \frac{v_1}{v_2} e^{\frac{P\varepsilon}{RT}}.$$

Setzen wir

$$\varphi = \frac{v_2}{v_1},$$

so ergibt sich

$$\frac{m_{P(1)}}{m_{P(2)}} = \frac{1}{\varphi} e^{\frac{P\varepsilon}{RT}} = \vartheta. \tag{6}$$

Die Größe ϑ, die also eine Funktion von P, ε und φ ist, sei als Trennungsverhältnis bezeichnet. Wir bedenken hierbei, daß ε durch die Zusammensetzung der Mischphase bestimmt wird. Hierbei ist ε in cal zu rechnen, wenn RT in cal gerechnet wird.

Um einen Überblick darüber zu gewinnen, in welcher Weise sich die Werte von ε und φ auf den Fraktioniereffekt auswirken, sollen die nachfolgenden Betrachtungen an einem Gemisch angestellt werden, das in einem großen Bereich sämtliche Polymerisationsgrade (von $P = 1$ an) in gleicher Menge enthält. Diese Menge sei zunächst willkürlich gleich 1 gesetzt. Wird dieses Gemisch in zwei flüssigen Phasen verteilt, so wird die Menge jedes Polymerisationsgrades in die beiden Anteile $m_{P(1)}$ und $m_{P(2)}$ zerlegt, die für jeden Polymerisationsgrad anders ausfallen. Da nach Voraussetzung von jedem Polymerisationsgrad die Menge 1 vorlag, ist

$$m_{P(1)} + m_{P)2)} = 1. \tag{7}$$

Zusammen mit Gleichung (6) ergibt sich dann

$$m_{P(1)} = \frac{\vartheta}{1+\vartheta}, \tag{8a}$$

$$m_{P(2)} = \frac{1}{1+\vartheta}, \tag{8b}$$

wobei ϑ nach (6) für jeden Polymerisationsgrad zu berechnen ist.

In den folgenden 3 Abbildungen ist dargestellt, in welcher Weise ein Gemisch verschiedener Polymerisationsgrade der oben charakterisierten Art in 2 Fraktionen zerlegt wird. Als Abszisse ist der Polymerisationsgrad aufgetragen, als Ordinate die Menge, die von dem jeweiligen Polymerisationsgrad in den beiden Fraktionen vorhanden ist. Die Menge in der Fraktion bzw. Phase 1 (mit der niederen potentiellen Energie) ist von

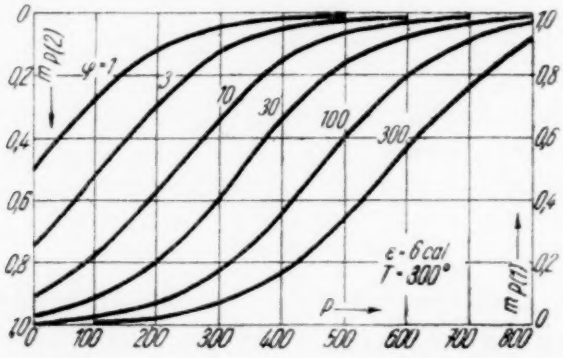


Abb. 2. Trennungskurven bei verschiedenen Volumverhältnissen φ

unten nach oben gerechnet. Die Menge der Fraktion bzw. Phase 2 von oben nach unten. Beide Mengen zusammen geben wegen Gleichung (7) den Wert 1.

Die dargestellten Kurven stellen jeweils einen Schnitt dar, der durch das polymerhomologe Gemisch gelegt wird. Wäre die Fraktionierung eine ideale, so müßte die Kurve eine senkrechte Gerade sein. Das würde bedeuten, daß oberhalb eines bestimmten Polymerisationsgrades alle Substanz in die Phase 1, unterhalb in die Phase 2 ginge. Tatsächlich kann man eine derartige Aufteilung jedoch nur annähernd erzielen, wie aus den Abbildungen hervorgeht. D. h. es befindet sich von jedem Polymerisationsgrad in beiden Phasen etwas; unter günstigen Bedingungen nähert sich allerdings die Menge bestimmter Polymerisationsgrade in der einen Phase dem Werte 0.

In Abb. 2 ist der Einfluß des Volumenverhältnisses φ dargestellt. Man sieht zunächst, daß für $\varphi = 1$ die Trennung außerordentlich unwirksam ist. Die kleinsten Polymerisationsgrade teilen sich im Verhältnis 1 : 1 auf, die größten gehen quantitativ in die Phase 1 (mit der niedrigeren potentiellen

Energie). Läßt man nun φ anwachsen, d. h. vergrößert man das Volumen der Phase 2, dann wird die Verteilung zunehmend günstiger. Man kann das so auffassen, daß die großen Moleküle wegen ihrer geringeren Beweglichkeit die Phase mit der niedersten potentiellen Energie aufsuchen, während sich die kleinen beweglicheren Moleküle bevorzugt in der Phase mit dem größeren Volumen befinden. Gleichzeitig mit der Verbesserung des Fraktioniereffektes verschiebt sich, wie aus Abb. 2 hervorgeht, der Schnitt nach höheren Polymerisationsgraden hin.

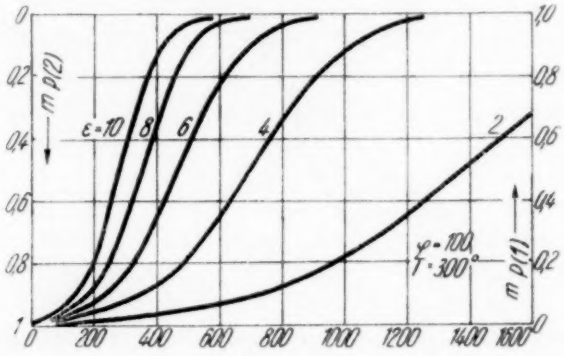


Abb. 3. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für die Übergangsenergie ε

In Abb. 3 ist φ konstant gleich 100 gesetzt und ε variiert (wie man es durch Veränderung von γ nach Gleichung (4) erzielen kann.) Man bekommt dann eine Schar von Kurven, die, wie man leicht erkennt, durch eine lineare Maßstabveränderung der P-Achse auseinander hervorgehen. Mit wachsendem ε verschiebt sich der Schnitt nach kleineren Polymerisationsgraden hin.

Von Interesse ist die Beantwortung der Frage, wie wirkt eine Veränderung von φ auf die Fraktionierbarkeit ein, wenn man durch eine gleichzeitige Veränderung von ε dafür sorgt, daß die Trennung im Mittel immer bei demselben Polymerisationsgrad stattfindet? Um letzteres zu erreichen, müssen, wie a. a. O.[1]) gezeigt werden wird, ε und φ in der Beziehung

$$\varepsilon = \frac{RT \ln \varphi}{P}$$

[1]) Genauere Berechnungen erscheinen demnächst in der Z. physik. Chemie.

miteinander stehen, also mit wachsendem φ auch ε anwachsen. In Abb. 4 sind die Werte für φ und ε so gewählt, daß die Trennung im Mittel bei $P = 600$ eintritt. Es zeigt sich hier sehr deutlich, daß mit wachsendem φ die Fraktionierung immer besser wird, ohne allerdings die Eigenschaften einer idealen

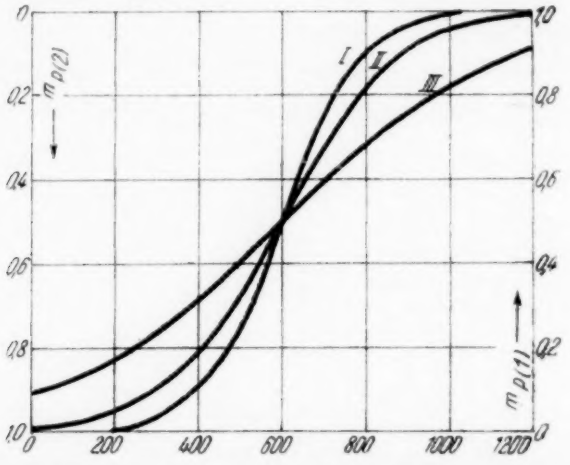


Abb. 4. Trennungskurven bei verschiedenen Werten für φ und ε, derart, daß die Trennung im Mittel bei gleichem Polymerisationsgrad stattfindet. I: $\varphi = 10$, $\varepsilon = 2{,}3$. II: $\varphi = 100$, $\varepsilon = 4{,}6$. III: $\varphi = 1000$, $\varepsilon = 6{,}9$

Fraktionierung zu erreichen. Während für $\varphi = 10$ noch 10% der kleinsten Moleküle in die Phase 1 gehen, sind bei $\varphi = 1000$ in dieser Phase praktisch keine Moleküle mit niederen Polymerisationsgraden als 200 mehr vorhanden.

Für die praktische Durchführung einer derartigen Fraktionierung durch Verteilung zwischen 2 flüssigen Phasen ist es nach den obigen Ausführungen wichtig, das Volumverhältnis φ so groß wie möglich zu machen. Die genaue Abstufung von ε nimmt man zweckmäßigerweise rein empirisch vor, indem man die geeigneten Mischungsverhältnisse γ ausprobiert. Einen noch besseren Anhaltspunkt geben Vorversuche in der Art, wie sie in Abb. 1 dargestellt sind.

Im allgemeinen wird im Ausgangsgemisch nicht die Verteilung vorliegen, die oben angenommen wurde, sondern die Mengen der einzelnen Polymerisationsgrade werden untereinander verschieden sein. Ist nun vom Polymerisationsgrad P im Ausgangsgemisch die Menge $m_{P(0)}$ vorhanden, so geht in die Phase 1 die Menge

$$m_{P(1)} = m_{P(0)} \frac{\vartheta}{1 + \vartheta}.$$

Man erhält also aus der ursprünglichen Verteilungsfunktion diejenige einer Fraktion durch Multiplikation mit dem Faktor $1/(1+\vartheta)$ bzw. $\vartheta/(1+\vartheta)$. Zerlegt man eine Fraktion weiter, so erhält man die Verteilungsfunktion der neuen Fraktion durch weitere Multiplikation mit diesen Faktoren, wobei letztere nach Gleichung (6) mit den jeweils angewandten Werten von φ und ε auszurechnen sind.

Häufig wird angenommen, daß hohe Polymerisationsgrade schwerer voneinander getrennt werden können als niedere. Diese Annahme ist nur bedingt richtig, denn man muß hier die absolute und die relative Trennbarkeit unterscheiden. Die absolute Trennbarkeit nimmt mit wachsendem Polymerisationsgrad ab. Das bedeutet, die Polymerisationsgrade 100 und 101 sind leichter voneinander zu trennen als die Polymerisationsgrade 1000 und 1001. Die relative Trennbarkeit ist jedoch unabhängig vom Polymerisationsgrade, wofür an anderer Stelle der genaue Beweis geliefert werden wird. Die Polymerisationsgrade 1000 und 1010 sind genau so gut voneinander trennbar wie die Polymerisationsgrade 100 und 101. Allerdings muß man im ersten Falle die Konzentration in der Mischphase genauer abstufen, da die zur Fraktionierung notwendigen ε-Werte mit wachsendem Polymerisationsgrad immer kleiner werden. Das bereitet jedoch experimentell keine Schwierigkeiten.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Gesetzmäßigkeiten, die hier für die Verteilung zwischen 2 flüssigen Phasen aufgestellt wurden, auch für die fraktionierte Fällung oder Lösung gelten. Nur hat bei diesen Vorgängen φ eine etwas modifizierte Bedeutung. Die hiermit zusammenhängenden Fragen sollen bald an anderer Stelle genauer auseinandergesetzt werden.

Fraktionierversuche

Als Material diente ein durch Katalysator polymerisiertes Polyäthylenoxyd vom Molekulargewicht 5000[1]). Es wurde durch Auflösen in Chloroform und Abzentrifugieren des Katalysators gereinigt. Letzte Reste von Katalysator, die sich in einer geringen Trübung der Lösung bemerkbar machten, ließen sich auf diesem Wege nicht entfernen, doch handelte es sich hier nur um geringe Mengen. Das Präparat wurde dann noch in Benzol gelöst und durch Eingießen in die etwa 10-fache Menge Cyclohexan umgefällt. Wie wir feststellten, gelingt die Umfällung auf diese Weise quantitativ, und man erhält ein ziemlich feines Pulver, das sich leicht bearbeiten läßt. Auch die einzelnen Fraktionen wurden auf diese Weise gereinigt.

[1]) Über die Herstellung von Polyäthylenoxyden vgl. H. Staudinger u. O. Schweitzer, Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2359 (1929); H. Staudinger u. H. Lohmann, ebendort **98**, 2313 (1935); ferner: Die Hochmolekularen organischen Verbindungen, Verlag Springer, Berlin 1932, S. 287.

Beim Fraktionieren wurde als Phase mit der höheren potentiellen Energie Wasser, mit der niederen potentiellen Energie ein Gemisch von Chloroform mit Benzol genommen. Verteilt man Polyäthylenoxyd zwischen Wasser und reinem Chloroform, so geht es fast quantitativ in das Chloroform. Man sieht daraus, daß der Energieunterschied in diesen beiden Phasen für eine Fraktionierung zu groß ist. Um ε zu vermindern, wurde dem Chloroform Benzol zugesetzt. Aus Abb. 1 sieht man, daß bei etwa 51% Benzol $\varepsilon = 0$ ist, da sich dann das Polyäthylenoxyd gleichmäßig auf beide Phasen verteilt. Um ε in der Chloroformphase zunächst um einen kleinen Betrag zu erniedrigen, wurde bei der Abtrennung der ersten Fraktion 47% Benzol zugesetzt. Hierbei ist die Konzentration des Polyäthylenoxydes mit dem Molekulargewicht 5000 in der Chloroformphase etwa doppelt so groß wie im Wasser (vgl. Abb. 1). Die weiteren Fraktionen wurden mit Chloroform immer geringeren Benzolgehaltes herausgeholt.

Die Volumina der beiden Phasen mußten so gewählt werden, daß die Phase mit der niedrigeren potentiellen Energie (Chloroform–Benzol) die kleinere wurde. Es wurden daher einer Menge von 2 Liter Wasser 50 ccm Chloroform–Benzol gegenübergestellt. Demnach war $\varphi = 40$. Aus den Trennungskurven der Abb. 4 geht hervor, daß dieses Volumverhältnis noch nicht besonders günstig ist, jedoch zur Aufzeigung des Effektes ausreicht.

Um den Austausch zwischen den beiden Phasen zu beschleunigen, wurden sie anfangs in einem Stutzen mit Hilfe eines kräftigen Rührers durcheinandergewirbelt. Hierbei trat jedoch als störende Erscheinung eine weitgehende Emulgierung ein, so daß eine saubere Abtrennung der Chloroformphase nicht möglich war. Wir setzten daher die beiden Phasen in eine wälzende Bewegung gegeneinander, indem wir sie in eine 5-Literflasche füllten und diese in horizontaler Lage mit mäßiger Geschwindigkeit um ihre Längsachse drehten (vgl. Abb. 5). Die Austauschbedingungen an der Phasengrenze sind hierbei sehr günstig, da die Flüssigkeiten, wie aus der Abbildung hervorgeht, gegeneinander rotieren. Um die Zeit festzustellen, die bis zur Einstellung des Gleichgewichtes vergeht, wurde folgender

Versuch gemacht. 2 Liter einer 0,8%-igen wäßrigen Lösung des Polyäthylenoxydes wurden mit 50 ccm einer 47%-igen Benzolchloroformlösung gewälzt. Aus der Chloroformphase wurden in Abständen von einer Stunde 2 ccm abpipettiert, und durch Eintrocknen deren Konzentration bestimmt. Man sieht

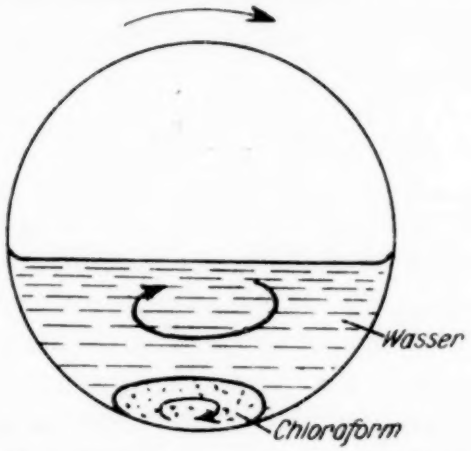


Abb. 5. Strömungsrichtungen beim Verteilungsversuch

aus der Tab. 1, daß nach 2 Stunden die Gleichgewichtseinstellung praktisch beendet ist. Bei den späteren Versuchen wurde daher immer 2 Stunden rotiert.

Tabelle 1

Zeitliche Einstellung des Gleichgewichtes

Zeit	Konzentration in Phase 1
0 Std.	0,0 %
1 „	1,20 %
2 „	1,30 %
3 „	1,35 %

Der Hauptversuch wurde in folgender Weise durchgeführt. 16 g des Polyäthylenoxydes vom Molekulargewicht 5000 wurden in 2 Liter Wasser gelöst, und dann in der oben beschriebenen Weise mit 50 ccm einer Chloroform–Benzolphase abgestufter Zusammensetzung ins Gleichgewicht gesetzt. Nach 2 Stunden wurde jeweils das Chloroform–Benzolgemisch abgetrennt und eingedampft. Das Polyäthylenoxyd wurde dann noch einmal

in Benzol gelöst und mit Cyclohexan wie beschrieben umgefällt. Der Niederschlag wurde bei 35° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz (etwa 12 Stunden) getrocknet und gewogen.

Zur Molekulargewichtsbestimmung nach der Staudingerschen Methode wurde von jeder Fraktion eine 0,5%-ige wäßrige Lösung hergestellt und im Ostwald-Viscosimeter deren Viscosität bestimmt[1]). Der mittlere Polymerisationsgrad wurde nach der Gleichung

$$\bar{P} = \frac{1}{K_m} \frac{\eta_{sp}}{c} \tag{10}$$

bestimmt[2]). Hierin ist c die Konzentration in g/Liter und η_{sp} die spez. Viscosität der Lösung (relative Viscosität — 1). Die K_m-Konstante ist von Staudinger und Lohmann[3]) für Polyäthylenoxyde dieses Bereiches von Molekulargewichten zu $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ bestimmt worden. Die so bestimmten Polymerisationsgrade und Molekulargewichte sind in der 6. und 7. Spalte der Tab. 2 angegeben.

Man erkennt aus Tab. 2, daß ein deutlicher Fraktioniereffekt vorhanden ist. Die erste Fraktion hat wahrscheinlich deshalb ein etwas zu niedriges Molekulargewicht, weil in sie die kleine Menge Katalysator hineingegangen ist, die sich wie erwähnt nicht abtrennen ließ. Um die Wirksamkeit der Fraktionierung auszuprobieren, wurde die Fraktion 2 noch einmal einer Fraktionierung unterworfen. Zu diesem Zweck wurden 0,4 g in 600 ccm Wasser gelöst und mit 20 ccm Chloroform-Benzol (45%) behandelt. In der Chloroformphase fanden sich dann 0,135 g mit dem Viscositätswert $\eta_{sp}/c = 3{,}02 \cdot 10^{-2}$. Das Molekulargewicht beträgt demnach 8850, ist also wesentlich höher als das der Ausgangsfraktion (6500). Diese war demnach noch sehr uneinheitlich.

---

[1]) Die Viscosimeterdimensionen sind bei G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 479 (1937) angegeben.

[2]) Diese Gleichung geht aus der sonst meist angewandten Staudingerschen Gleichung durch Division mit dem Grundmolekulargewicht hervor. Die K_m-Konstante ist dieselbe. Vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **32**, 32 (1936).

[3]) H. Staudinger u. H. Lohmann, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Berlin 1932, S. 287.

Tabelle 2

Fraktionierungsversuch. Ausgangsprodukt: 16 g Polyäthylenoxyd mit $\eta_{sp}/c = 2{,}05 . 10^{-2}$; $\overline{P} = 114$; Molekulargewicht 5000

Fraktion	% Benzol in Phase 1	Menge in g	Menge in %	$\frac{\eta_{sp}}{c} . 10^2$	$\overline{P}$	Molekulargewicht
I	47	0,65	4,1	2,5	139	6150
II	45	3,15	19,6	2,65	148	6500
III	42	3,4	21,3	2,56	143	6250
IV	40	2,2	13,7	2,15	119	5250
V	33	2,1	13,1	1,51	84	3700
VI	25	2,35	14,7	1,45	81	3550
Rest	—	2,15	13,5	nicht bestimmt		

Zur vollständigen Beurteilung der Wirksamkeit dieser neuen Fraktioniermethode wäre es nötig, die Verteilungsfunktion der Molekulargewichte im Ausgangsprodukt zu kennen. Nimmt man an, daß es ähnlich zusammengesetzt ist wie andere Polymerisationsprodukte, so kommt man zum Ergebnis, daß die Zerlegung durch fraktionierte Fällung wirksamer ist als die hier angewandte Methode; denn Polyisobutylen[1]) und Polystyrole[2]) ließen sich durch Fällung in sehr viel stärker auseinanderliegende Fraktionen aufspalten. Nun ist allerdings anzunehmen, daß bei den hier angewandten Versuchsbedingungen noch nicht die maximale Wirksamkeit der Methode erreicht ist. Wie schon erwähnt, ist für den Faktor φ der Wert 40 noch ziemlich niedrig, besonders verglichen mit dem entsprechenden Faktor bei Fällungsversuchen, der wesentlich höher liegt. Es ist daher anzunehmen, daß sich die neue Art der Fraktionierung zu derselben Wirksamkeit ausgestalten läßt, wie die bisher übliche Methode der fraktionierten Fällung.

Zusammenfassung

Verteilt sich ein polymolekularer Stoff zwischen 2 flüssigen Phasen, so tritt eine Fraktionierung ein, wenn die Phase, in der die Moleküle des Stoffes die höhere potentielle Energie (kleinere Lösungswärme) haben, ein größeres Volumen besitzt

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. Abt. B **30**, 379 (1935).

[2]) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. Abt. B **43**, 47 (1939).

als die Gegenphase. Der Effekt kann qualitativ so verstanden werden, daß sich die größeren Moleküle wegen ihrer geringeren Beweglichkeit in der Phase mit der tieferen potentiellen Energie anreichern, während die beweglicheren kleineren Moleküle bevorzugt in die Phase mit dem größeren Volumen gehen. Der Fraktioniereffekt wird um so besser, je größer der Volumenunterschied zwischen den beiden Phasen ist.

Ein Polyäthylenoxyd wird zwischen Wasser und einer Mischphase aus Chloroform und Benzol verteilt. Durch Chloroform–Benzolgemische abgestufter Zusammensetzung läßt sich aus der wäßrigen Lösung des Polyäthylenoxydes eine Reihe von Fraktionen verschiedenen Molekulargewichtes herausziehen.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 4. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany